



Joana Bettencourt Brito

Licenciada em Ciências de Engenharia do Ambiente

Estudo de novos sistemas de desinfecção de águas residuais tratadas

Caso de estudo: Ácido Peracético

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária

Orientador: Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa,
Professora Auxiliar, FCT-UNL
Coorientador: Michiel Adriaan Daam, Investigador de
Pós-Doutoramento, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral
Arguente: Doutor Pedro Ricardo Neto Póvoa
Vogais: Professor Doutor Fernando José Pires Santana
Prof.^a Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro de 2019



Joana Bettencourt Brito

Licenciada em Ciências de Engenharia do Ambiente

Estudo de novos sistemas de desinfecção de águas residuais tratadas

Caso de estudo: Ácido Peracético

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária

Orientador: Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa,
Professora Auxiliar, FCT-UNL
Coorientador: Michiel Adriaan Daam, Investigador de
Pós-Doutoramento, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral
Arguente: Doutor Pedro Ricardo Neto Póvoa
Vogais: Professor Doutor Fernando José Pires Santana
Prof.^a Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro de 2019

Estudo de novos sistemas de desinfecção de águas residuais tratadas

Copyright © Joana Bettencourt Brito, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

À Professora Doutora Rita Maurício, enquanto orientadora desta dissertação, gostaria de expressar o meu sincero agradecimento pelo incentivo, conselhos nos momentos mais difíceis, disponibilidade e pelos ensinamentos transmitidos.

Ao Doutor Michiel Daam, coorientador desta dissertação, expresso o meu agradecimento pela disponibilidade e pelo conhecimento transmitido na área de ecotoxicologia.

Às Águas do Tejo Atlântico por demonstrarem interesse no tema e por terem financiado este estudo.

À D. Luísa e à D. Adélia, expresso o meu agradecimento, pelo acompanhamento, conselhos e por todo o auxílio e ensinamentos transmitidos em laboratório.

Às minhas amigas de faculdade, Sónia Oliveira e Adriana Serra que estiveram sempre presentes e que me acompanharam neste percurso desde o primeiro dia. Agradeço, de igual modo, à Rita Silva, à Rita Martinho e à Tammy pela amizade e apoio.

Aos meus padrinhos de faculdade, Ana Sofia Cordeiro e João Campôa por terem sido um grande apoio e pela amizade ao longo destes cinco anos.

À minha mãe gostaria de deixar um especial agradecimento por todo o carinho, esforço, dedicação e por me ter sempre incentivado a continuar e a nunca desistir.

Ao meu irmão por me acompanhar e por estar sempre presente em todas as etapas da minha vida, tanto académicas como pessoais e pelas palavras de apoio e incentivo.

Aos meus avós por todo o apoio, carinho e pela ajuda que me deram sempre que necessário em todos os momentos, gostaria de lhes agradecer.

Ao meu namorado agradeço por todo o amor, compreensão, pelas conversas de incentivo e pelo companheirismo ao longo de todo este percurso. Agradeço por estar sempre presente em todas as etapas da minha vida e principalmente na conclusão desta.

Aos meus tios e primos, agradeço por me apoiarem e estarem sempre presentes. Agradeço à minha tia Catarina, por ter sido um exemplo para mim e por me ter ajudado sempre que precisei.

Ao Lenny, por me acompanhar durante catorze anos e pela sua companhia nas longas temporadas de estudo.

À minha família e amigos, expresso a minha gratidão por todo o apoio ao longo deste percurso académico e pelo carinho demonstrado. Foi uma caminhada longa, mas sem eles teria sido tudo muito mais difícil!

A todos, muito **OBRIGADA!**

Resumo

O aumento da escassez de água, em determinadas zonas do planeta, provocado pelas alterações climáticas e pela sobre-exploração deste recurso, levou à necessidade de formular hipóteses de reutilização de água residual tratada (ART), em substituição da sua descarga. O ácido peracético (PAA) é um agente desinfetante emergente, que dadas as suas características e propriedades toxicológicas, se considerou como uma possível alternativa de desinfecção face aos desinfetantes convencionais de ART (e.g. cloro).

Nesta dissertação avaliou-se a eficiência de desinfecção e a ecotoxicidade do PAA como agente desinfetante de águas residuais urbanas tratadas. As amostras foram recolhidas do efluente do tratamento secundário de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR). O efluente foi caracterizado e foram testadas diferentes condições de desinfecção com PAA, nomeadamente, doses (2, 5, 10, 15 e 20 mg.L⁻¹) e tempos de contacto (5, 10, 15 e 20 min).

O processo de desinfecção foi eficaz e o efluente desinfetado cumpriu os limites estabelecidos na Lei para descarga e para reutilização. A adição de PAA em concentrações de 10 e 15 mg.L⁻¹ possibilitou reduções superiores a 99% de coliformes totais e fecais. Verificou-se que o PAA deixou residual no efluente final e que a sua adição conduziu a um aumento da CQO, embora inferior aos valores teóricos esperados, e a uma diminuição, pouco significativa, do pH. Nos testes de ecotoxicidade, foram avaliadas concentrações de 5, 10 e 15 mg.L⁻¹ de PAA, que se mostraram prejudiciais e tóxicas para a espécie utilizada, *Daphnia magna*. A avaliação de risco, efetuada com base em dados publicados de toxicidade do PAA, indicou que os crustáceos são o grupo taxonómico mais sensível ao PAA.

Concluiu-se que o PAA revelou um grande potencial para substituir o cloro na desinfecção de águas residuais, mas que os riscos ambientais associados ainda carecem de atenção.

Palavras chave: reutilização de águas residuais, desinfecção, ácido peracético (PAA), ecotoxicidade, bioensaio com *Daphnia magna*, avaliação de risco ambiental

Abstract

The increasing scarcity of water in many areas of the planet caused by climate change and overexploitation of this resource has led to the need to formulate hypotheses for the reuse of treated wastewater instead of its discharge. Peracetic acid (PAA) is an emerging disinfectant and considering its characteristics, it has been considered as a promising alternative disinfectant for conventional wastewater disinfectants due to its lower toxicological properties than e.g. chlorine.

In this dissertation, the disinfection efficiency and ecotoxicity of PAA as a disinfectant agent of treated urban wastewater was evaluated. To this end, samples of a secondary treatment effluent from a wastewater treatment plant (WWTP) were collected. The effluent was characterized and different disinfection treatments with PAA were tested, i.e. different doses (2, 5, 10, 15 and 20 mg.L⁻¹) and contact times (5, 10, 15 and 20 min).

The disinfection process was effective and the effluent after disinfection with PAA complied with the limits established in current Legislation for discharge and for reuse. Reductions greater than 99% for total and fecal coliforms were possible with the addition of PAA (10 and 15 mg.L⁻¹). It is also noted that the PAA leaves residual in the final effluent. The addition of PAA led to an increase in COD, although this was lower than that expected from theoretical values, and a slight, and non-significant, decrease in pH was observed. In the ecotoxicological experiment, PAA concentrations of 5, 10 and 15 mg.L⁻¹ were evaluated, which all led to toxic effects to the test species evaluated, i.e. the microcrustacean *Daphnia magna*. A preliminary risk assessment that was conducted on published PAA toxicity data indeed indicated that crustaceans are the most sensitive taxonomic group to PAA.

In conclusion, PAA turned out to have great potential to substitute chlorine in wastewater disinfection, but the environmental risks of PAA – treated wastewater needs further attention.

Keywords: wastewater reuse, disinfection, peracetic acid (PAA), ecotoxicity, *Daphnia magna* bioassay, environmental risk assessment

Índice de Matérias

1.	Introdução	1
1.1	Enquadramento	1
1.2	Objetivos do trabalho	3
1.3	Motivação.....	3
1.4	Organização do documento.....	4
2.	Revisão da literatura	5
2.1	Águas residuais urbanas	5
2.1.1	Definição.....	5
2.1.2	Constituição	6
2.1.3	Níveis de tratamento	8
2.1.4	Alterações Climáticas: efeitos na escassez da água.....	12
2.1.5	Reutilização de água residual urbana tratada	13
2.1.6	Legislação aplicável em Portugal	14
2.2	Desinfecção de águas residuais urbanas tratadas	19
2.2.1	Definição e importância	19
2.2.2	Processos de desinfecção convencionais	21
2.2.3	Processos de oxidação avançados (AOP)	24
2.2.4	Processos físicos de desinfecção: Processos de membranas.....	25
2.2.5	Processos combinados de desinfecção	25
2.3	Ácido Peracético: desinfetante emergente.....	26
2.3.1	Características e propriedades	26
2.3.2	Subprodutos	29
2.3.3	Usos	29
2.3.4	Vantagens e Desvantagens.....	30
2.3.5	Doses e tempos de contacto aplicáveis.....	31
2.3.6	Combinação de PAA com outros desinfetantes	34
2.3.7	Análise de custos	34
2.3.8	Comparação técnico-económica (PAA e cloro)	35
2.4	Bioensaios / Ensaios Ecotoxicológicos	36
3.	Materiais e Métodos	41
3.1	Plano experimental	41
3.2	Caso de estudo: ETAR X.....	43
3.2.1	Aspetos gerais	43
3.2.2	Infraestruturas e processos de tratamento	44
3.3	Carência Química de Oxigénio.....	45
3.4	Azoto Kjeldhal.....	47
3.5	Sólidos Suspensos Totais	47
3.6	Temperatura e pH.....	48
3.7	Turvação	49
3.8	Solução diluída de ácido peracético	50

3.9 Jar-test	52
3.10 Determinação do PAA residual	53
3.11 Microbiologia.....	54
3.12 Bioensaio com <i>Daphnia magna</i>	56
3.13 Avaliação de Risco	59
4. Resultados e Discussão.....	61
4.1 Caracterização das amostras de água residual tratada (ART) não desinfetadas.....	61
4.2 Ensaios Jar-test: doses e tempos de contacto	61
4.3 Caracterização da água residual tratada após a desinfecção com PAA	62
4.3.1 Caracterização físico-química.....	62
4.3.2 Caracterização microbiológica.....	67
4.3.3 Determinação do PAA residual	72
4.3.4 Síntese dos resultados obtidos após a desinfecção com PAA	74
4.4 Bioensaios de toxicidade	77
4.4.1 Bioensaios de toxicidade com <i>Daphnia magna</i>	77
4.5 Avaliação de risco.....	80
5. Conclusões e recomendações	83
5.1 Conclusões	83
5.2 Recomendações e proposta de estudos futuros	84
Referências Bibliográficas	87
Anexo I	105
Anexo II	107

Índice de Figuras

Figura 2.1 Diagrama esquemático de uma linha de tratamento convencional de ARU.	9
Figura 3.1. Esquema do plano experimental.....	41
Figura 3.2. Fotografias captadas durante a recolha da ART não desinfetada na ETAR X. (a) local de recolha; (b) modo operativo.	41
Figura 3.3. Frascos para recolha de efluente antes e após desinfecção com tiosulfato.	43
Figura 3.4. Material utilizado para a preparação da solução em ebulição. (a) preparação da solução; (b) ebulição numa placa de aquecimento.....	46
Figura 3.5. Exemplo de medição do pH e da temperatura de uma solução.	49
Figura 3.6. Equipamento de Jar-test.	52
Figura 3.7. Fotografias catadas durante o bioensaio. (a) e (b) material utilizado; (c) e (d) processo de incubação e de recolha de dáfnias.	57
Figura 4.1. Variação do pH final após doseamento de PAA.	65
Figura 4.2. Representação da distribuição das amostras por cada classe da NP 4434:2005. .	68
Figura 4.3. Ct vs redução logarítmica. (a) Coliformes Totais; (b) Coliformes Fecais.	71
Figura 4.4. Reta de calibração com valores resultantes da espectrofotometria.	73
Figura 4.5. Concentração de PAA vs tempo de contacto.	74

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Composição típica de ARU não tratadas em Portugal	6
Tabela 2.2. Principais constituintes de uma água residual e respetiva preocupação na sua remoção.....	7
Tabela 2.3. Níveis de tratamento para águas residuais urbanas.	10
Tabela 2.4. Níveis de tratamento e processos utilizados na ETAR	12
Tabela 2.5. Benefícios ambientais, sociais e económicos associados ao uso de ART	14
Tabela 2.6. VLE dos parâmetros físico-químicos para efeitos de descarga do efluente tratado.	15
Tabela 2.7. VMA e VMR para os parâmetros microbiológicos de águas residuais.	16
Tabela 2.8. Valor limite de parâmetros para reutilização de ARUT e respetiva classe	17
Tabela 2.9. Valor limite de parâmetros para reutilização de ARUT e respetiva classe.	19
Tabela 2.10. Vantagens e desvantagens da utilização de cada desinfetante	23
Tabela 2.11. Características físico-químicas do PAA.....	27
Tabela 2.12. Principais vantagens e desvantagens inerentes à utilização de ácido peracético 31	
Tabela 2.13. Doses de PAA e tempos de contacto aplicáveis a efluentes secundários e terciários	33
Tabela 2.14. Comparação de critérios técnico-económicos do PAA com o processo de cloragem	36
Tabela 2.15. Organismos utilizados para cada tipo de teste de toxicidade	39
Tabela 3.1. Parâmetros analisados no decorrer do ensaio em cada etapa.	42
Tabela 3.2. Reagentes e materiais utilizados nas determinações da CQO.	45
Tabela 3.3. Reagentes e materiais utilizados nas determinações do azoto kjeldahl.	47
Tabela 3.4. Materiais utilizados na determinação dos sólidos suspensos totais.	48
Tabela 3.5. Material utilizado na leitura dos valores da temperatura e do pH.	49
Tabela 3.6. Reagentes e materiais utilizados na preparação da solução diluída de PAA.	51
Tabela 3.7. Materiais e reagentes utilizados no ensaio jar-test.	52
Tabela 3.8. Materiais e reagentes utilizados na determinação do PAA residual.	53
Tabela 4.1. Características da água residual tratada não desinfetada.	61
Tabela 4.2. Doses e tempos de contacto testados.....	62
Tabela 4.3. CQO inicial e final e respetiva variação teórica e real.	63
Tabela 4.4. pH inicial e final e respetiva variação teórica e real.	64
Tabela 4.5. Análise das possibilidades de utilização do efluente após desinfecção para cada condição.	66
Tabela 4.6. Valor de coliformes fecais de acordo com dose e tempo de contacto aplicado.	67
Tabela 4.7. Análise microbiológica (coliformes totais e coliformes fecais).	69
Tabela 4.8. PAA residual e respetivas absorvâncias.	72
Tabela 4.9. Determinação do PAA residual.....	73

Tabela 4.10. Atribuição de uma classe a cada efluente final de acordo com o parâmetro coliformes fecais.....	75
Tabela 4.11. Adequabilidade das condições testadas para a descarga do efluente tratado no meio recetor.....	76
Tabela 4.12. Contagem de <i>D. magna</i> (vivas, imóveis e mortas) após teste de referência com dicromato de potássio.	77
Tabela 4.13. Contagem de <i>D. magna</i> (vivas, imóveis e mortas) após teste com efluente tratado antes e após adição de PAA.	78
Tabela 4.14. <i>First tier</i> PNEC das espécies padrão consideradas	80
Tabela 4.15. <i>Second tier</i> PNEC para os crustáceos e peixes.....	80
Tabela 4.16. Risco para os crustáceos e peixes associado à utilização de PAA.	81

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

AF	Fator de avaliação
AOP	Processos de Oxidação Avançados (<i>Advanced Oxidation Processes</i>)
ApR	Água para Reutilização
AR	Água(s) residual(ais)
ART	Água(s) residual(ais) tratada(s)
ARU	Água(s) residual(ais) urbana(s)
BAC	Carvão ativado biológico
CBO	Carência bioquímica de oxigénio
CChV	<i>Chronic Value</i>
CE	Comissão Europeia
CE _x	Concentração Efetiva
CF	Coliformes Fecais
CH ₃ CO ₃ H	Ácido Peracético
CH ₃ CO ₂ H	Ácido Acético
CL _x	Concentração Letal
COT	Carbono Orgânico Total
CQO	Carência Química de Oxigénio
CT	Coliformes totais
D.L.	Decreto Lei
DRA	Direção regional do ambiente ou direções regionais do ambiente
DRAg	Direção regional da agricultura
DRS	Direção regional da saúde
ETAR	Estação(ões) de Tratamento de Águas Residuais
HC ₅	Concentração perigosa para 5% das espécies (<i>Hazardous concentration</i>)
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogénio
LOEC	<i>Lowest - Observed - Effect Concentration</i>
MBR	Reator(es) Biológico(s) de membranas
MF	Microfiltração
NaClO	Hipoclorito de Sódio
NMP	Número Mais Provável
NP	Norma Portuguesa
NOEC	<i>No - Observed - Effect Concentration</i>
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
OMS	Organização Mundial de Saúde
PAA	Ácido Peracético (Peracetic Acid)
PDS	Peroxodissulfato (Peroxodissulfate)

PEC	Concentração prevista no ambiente (<i>predicted environmental concentrations</i>)
PNEC	Concentração considerada segura (<i>predicted no-effect concentration</i>)
RO	Osmose Inversa
SSD	Distribuição de sensibilidade de espécies (<i>Species Sensitivity Distribution</i>)
SST	Sólidos Suspensos Totais
UV	Ultravioleta
VLE	Valor(es) Limite de Emissão
VMA	Valor(es) Máximo(s) Admissível(eis)
VMR	Valor(es) Máximos Recomendado(s)

1. Introdução

1.1 Enquadramento

A água constitui um recurso essencial à vida e sendo a quantidade de água doce limitada, a qualidade encontra-se sob uma constante pressão. A segurança e a qualidade da água são fatores fundamentais para o desenvolvimento e bem-estar da população. Deste modo é necessário promover a distribuição de água potável enquanto instrumento eficaz na melhoria da saúde e redução da pobreza (Mendes & Oliveira, 2004; WHO, 2019). A escassez de água é um tema preocupante e atual, pois para além de ser um dos maiores problemas dos países subdesenvolvidos, também representa uma ameaça para os países desenvolvidos, tornando-se provavelmente o maior desafio para a humanidade (Schwab, 2015). Devido ao crescente stress hídrico que se tem verificado em termos de escassez e da qualidade da água, a Europa tem vindo a optar por um uso mais eficiente dos recursos hídricos, incluindo uma aceitação mais ampla de práticas de reutilização de água (Bixio *et al.*, 2006). A reutilização de água residual pode trazer benefícios económicos e ambientais, tais como, melhorias na indústria de produção agrícola, redução do consumo de energia associado à produção de água, tratamento e distribuição de água e redução da carga de nutrientes que é descarregada no meio recetor (Collivignarelli *et al.*, 2017). Apesar de se verificarem inúmeros benefícios associados à reutilização de água residual, é necessário que estas sejam submetidas a um tratamento adequado e minucioso para que não sejam uma potencial ameaça para a saúde pública e de modo a evitar a contaminação do ambiente (Monte & Albuquerque, 2010).

O não tratamento de águas residuais provenientes de atividades humanas (urbanas, industriais e agrícolas) pode causar danos consideráveis ao ambiente e à saúde humana devido a um elevado número de produtos químicos e de microrganismos que são descarregados para o meio recetor. É importante providenciar o tratamento de águas residuais, com o objetivo de garantir a redução da transmissão de doenças relacionadas com excrementos, potenciando a redução da poluição da água e de consequentes deteriorações na biota aquática (Mara, 2004; Postigo & Richardson, 2019). A presença de microrganismos patogénicos em águas superficiais, como resultado de uma desinfeção insuficiente ou inexistente, pode promover a disseminação de doenças transmitidas pela água, tais como cólera, febre tifoide e gastroenterite (Manoli, 2019).

De modo a evitar a propagação de doenças, a desinfeção é um dos processos comuns no tratamento de águas residuais, principalmente nas que se destinam à reutilização, uma vez que permite a remoção de contaminação biológica da água (Postigo & Richardson, 2019; Qasim & Zhu, 2018). A garantia da qualidade microbiológica no tratamento é de extrema importância e para tal são utilizados desinfetantes que proporcionam a morte de bactérias e de outros

microrganismos patogénicos. Os microrganismos patogénicos apresentam um potencial de risco para a saúde pública e para a contaminação do ambiente, quando se verifica a possibilidade de reutilização do efluente (e.g. rega, lavagem de equipamentos) (Bonetta *et al.*, 2017; Collivignarelli *et al.*, 2017).

A utilização de cloro como desinfetante é, atualmente, a prática mais comum na desinfecção de água para consumo e em efluentes de águas residuais. Contudo, outros métodos alternativos de desinfecção começam a emergir no mercado devido à formação de subprodutos de desinfecção inerentes ao processo de cloragem, muitos dos quais com potencial cancerígeno (Qasim & Zhu, 2018). O uso de desinfetantes convencionais, no tratamento de águas residuais, pode não ser suficiente para garantir um efluente microbiologicamente seguro aquando da sua descarga no meio recetor (Bonetta *et al.*, 2017).

As alternativas à utilização do cloro que têm vindo a ser estudadas pela comunidade científica incluem a radiação ultravioleta (UV), o ozono e perácidos orgânicos, tais como o ácido peracético (PAA) (Henao *et al.*, 2018; Maurício *et al.*, 2020). A necessidade do estudo de novas alternativas encontra-se intrinsecamente associada à crescente consciencialização da formação de subprodutos prejudiciais à saúde e da formação de estirpes de bactérias resistentes à cloragem (Bonetta *et al.*, 2017).

O uso de perácidos orgânicos no tratamento de águas residuais é cada vez mais frequente devido às suas características. Estes apresentam propriedades antimicrobianas eficazes, ausência de subprodutos de desinfecção prejudiciais e um elevado poder de oxidação (Luukkonen *et al.*, 2015). O ácido peracético, enquanto peracético orgânico, é um desinfetante emergente que apresenta um baixo potencial de formação de subprodutos carcinogénicos. Contudo, quando utilizado na desinfecção, tal como dióxido de hidrogénio e o peróxido de hidrogénio, degrada-se rapidamente (Andresen *et al.*, 2019; Luukkonen *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2017).

A avaliação de possíveis impactes que a descarga de efluentes desinfetados pode provocar em ecossistemas aquáticos é importante para avaliar o efeito ecotóxico residual dos desinfetantes. Para tal é necessário e aconselhável a realização de ensaios ecotoxicológicos e analisar o risco associado, através de testes laboratoriais em organismos de diferentes níveis tróficos do ecossistema (Breidablik *et al.*, 2019).

1.2 Objetivos do trabalho

A presente dissertação teve como objetivo explorar as tecnologias de desinfecção convencionais e avançadas que possam ser aplicáveis no tratamento de águas residuais urbanas tratadas. Para dar cumprimento a este objetivo, avaliou-se a eficiência de desinfecção e a ecotoxicidade do ácido peracético, enquanto agente desinfetante emergente de águas residuais urbanas tratadas de uma ETAR convencional. A avaliação incluiu as etapas seguintes:

- Caracterização do efluente secundário proveniente da ETAR X antes e após a adição de ácido peracético;
- Realização de ensaios para obtenção das melhores condições de desinfecção, em função das diferentes doses de PAA e diferentes tempos de contacto;
- Determinação do PAA residual para cada uma das condições;
- Caracterização microbiológica dos ensaios realizados para cada condição testada;
- Realização de ensaios ecotoxicológicos/bioensaios com *Daphnia magna* para as três condições mais favoráveis (resultados de desinfecção mais eficientes);
- Avaliação do risco associada à utilização de PAA como desinfetante de águas residuais tratadas.

1.3 Motivação

Devido ao aumento da pressão que se tem verificado sobre a disponibilidade de água potável e à crescente escassez de água provocada pela sobre-exploração dos recursos hídricos e em consequência das alterações climáticas, torna-se necessário estudar formas mais eficientes para a reutilização de águas residuais urbanas tratadas.

Atualmente, apesar de grande parte do volume de águas residuais tratadas produzidas nas ETAR continuar a ser descarregado nos meios recetores tradicionais, verifica-se um aumento da reutilização do efluente final principalmente para utilização interna.

Este trabalho pretendeu comparar os processos de desinfecção convencionais, combinados e emergentes no mercado por forma a verificar a viabilidade da sua utilização numa ETAR convencional. No caso de estudo particular foi utilizado ácido peracético, enquanto desinfetante emergente.

1.4 Organização do documento

A presente dissertação encontra-se organizada em cinco capítulos e dois anexos. Toda a informação apresentada foi baseada em artigos publicados, em fase de publicação e/ou aceitação, livros e em dissertações de Mestrado.

No primeiro capítulo apresenta-se a introdução onde é efetuado um enquadramento do tema de dissertação e apresentados os objetivos e as motivações inerentes à escolha do tema em estudo.

O segundo capítulo é composto por uma revisão da literatura, onde são abordados diversos temas relativos às águas residuais urbanas tratadas, mais concretamente a sua definição, caracterização, legislação utilizada em Portugal, benefícios e riscos associados à sua reutilização e níveis de tratamento de uma ETAR. Neste capítulo foi, também, efetuada uma pesquisa bibliográfica relativamente ao tema da desinfecção, onde se abordaram questões relativas aos processos de desinfecção convencionais, combinados e emergentes (caso particular do ácido peracético).

O terceiro capítulo é dedicado à apresentação dos materiais e métodos utilizados no decorrer dos ensaios laboratoriais.

No quarto capítulo são apresentados os resultados laboratoriais obtidos e realizada uma análise e discussão dos mesmos.

Por último, no quinto capítulo, são apresentadas as conclusões retiradas do trabalho efetuado, recomendações e possibilidades de futuros estudos.

Os anexos apresentados pretenderam servir de apoio e suporte a toda a informação apresentada ao longo dos diferentes capítulos.

2. Revisão da literatura

2.1 Águas residuais urbanas

2.1.1 Definição

O tratamento de águas residuais urbanas em Portugal é regulado pela Diretiva 91/271/CEE posteriormente alterada pela Diretiva 98/15/CE e pelo Regulamento (CE) n.º 1882/2003. Tendo estas diretivas sido transpostas para a legislação portuguesa, respetivamente, pelo Decreto-Lei n.º 152/97 e pelo Decreto-Lei n.º 348/98 (APA, 2019b).

De acordo com o Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de junho, a água residual pode apresentar diferentes origens, mais concretamente:

- “Águas residuais domésticas”: águas residuais de serviços e de instalações residenciais, essencialmente provenientes do metabolismo humano e de atividades domésticas;
- “Águas residuais industriais”: águas residuais provenientes de qualquer tipo de atividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas nem sejam águas pluviais;
- “Águas residuais urbanas”: águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais e ou com águas pluviais.

Sendo as águas pluviais provenientes da precipitação e posterior escoamento até aos coletores de águas residuais (Mara, 2004).

2.1.2 Constituição

As águas residuais são constituídas por substâncias orgânicas e inorgânicas, suspensas ou dissolvidas, mais concretamente, nutrientes, microrganismos patogénicos, matéria sólida e uma grande variedade de produtos químicos, que podem apresentar características potencialmente tóxicas (Mara, 2004; Metcalf & Eddy, 2003). Sendo as águas residuais urbanas constituídas por uma mistura complexa de substâncias, apresenta-se na Tabela 2.1 a sua composição típica em Portugal.

Tabela 2.1 Composição típica de ARU não tratadas em Portugal. Fonte: Sequeira (2017)

Constituinte	Unidades	Intervalo de variação
Sólidos em suspensão totais (SST)	(mg.L ⁻¹)	90-430
Sólidos em suspensão voláteis (SSV)	(mg.L ⁻¹)	34-109
Carência química de oxigénio (CQO)	(mgO ₂ .L ⁻¹)	746-1946
Carência bioquímica de oxigénio (CBO ₅)	(mgO ₂ .L ⁻¹)	444-1338
Azoto total	(mgN.L ⁻¹)	53-88
Azoto amoniacal	(mg.L ⁻¹)	32-81
Fósforo total	(mgP.L ⁻¹)	3,5-13
Cloretos	(mg.L ⁻¹)	120-136
Sulfatos	(mg.L ⁻¹)	42-75
Óleos e gorduras	(mg.L ⁻¹)	39-475

Os principais constituintes de uma água residual encontram-se agrupados em diferentes categorias e constituem diferentes preocupações inerentes à sua remoção. Na Tabela 2.2 apresentam-se as principais preocupações inerentes à remoção dos constituintes de uma água residual.

Tabela 2.2. Principais constituintes de uma água residual e respetiva preocupação na sua remoção. Fonte: adaptado de Metcalf & Eddy (2003)

Constituinte	Descrição
Compostos orgânicos biodegradáveis	Constituídos principalmente por proteínas, hidratos de carbono e gorduras. A sua determinação é efetuada geralmente recorrendo à CBO e CQO. Caso se verifique uma descarga de AR bruta, a estabilização destes compostos pode gerar condições de septicidade, diminuindo o oxigénio dissolvido.
Compostos orgânicos mais resistentes	Tendem a resistir a tratamentos convencionais de AR. Podem ser provenientes de atividades agrícolas (fenóis) e geralmente são prejudiciais para a biota aquática e para a saúde pública.
Compostos inorgânicos dissolvidos	São adicionados durante o tratamento da água para abastecimento público ou por fazerem parte da constituição do solo onde se efetua a captação, tal como: cálcio, sódio e sulfato.
Nutrientes	O carbono, o fósforo e o azoto são elementos essenciais à vida. Quando descarregados em concentrações excessivas em meios aquáticos, podem potencializar fenómenos de eutrofização (crescimento indesejável de organismos aquáticos). Caso sejam descarregados excessivamente no solo podem provocar a poluição de águas subterrâneas.
Microrganismos patogénicos	Os microrganismos presentes na AR podem transmitir doenças (risco para a saúde pública).
Poluentes prioritários	Compostos orgânicos e inorgânicos, presentes nas AR, que podem ser tóxicos para a saúde pública e para a biota aquática. Podendo ter características: carcinogénicas, mutagénicas, teratogénicas ou toxicidade aguda alta.
Sólidos suspensos	Caso as águas residuais brutas sejam descarregadas diretamente em meios aquáticos, os sólidos suspensos podem gerar depósitos de lamas e desenvolver condições anaeróbias no meio.
Metais pesados	Os metais pesados que se encontram nas AR são habitualmente adicionados através de atividades comerciais e industriais. Devem ser removidos devido ao efeito tóxico que podem apresentar para a biota aquática e para a saúde pública.

A água residual apresenta diversos componentes que podem provocar impactos no ambiente e na saúde pública. Deste modo, é relevante proceder a uma caracterização quantitativa e qualitativa, com o objetivo de selecionar sistemas de tratamento passíveis de serem aplicados e que permitam o cumprimento dos requisitos de qualidade final dos efluentes a descarregar (Mara, 2003; Metcalf & Eddy, 2003; Semedo, 2018).

Na caracterização de uma água residual os parâmetros físico-químicos mais utilizados são: cor, turvação, odor, temperatura, pH, sólidos totais, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), carência bioquímica de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), carbono orgânico total (COT), azoto total, fósforo total, alcalinidade, entre outros (Metcalf & Eddy, 2003; Qasim, 1994). Após o tratamento convencional à água residual, esta ainda contém concentrações residuais de compostos químicos, microrganismos, muitos dos quais patogénicos, que não foram removidos em consequência do tratamento a que esta foi sujeita. Contudo, a presença de alguns destes constituintes, à exceção dos agentes patogénicos, pode ser útil e benéfica para reutilização agrícola (Collins *et al.*, 2009; Monte & Albuquerque, 2010). Segundo Monte & Albuquerque (2010), a reutilização de águas residuais contribui para a fertilização dos solos, devido à presença de azoto e fósforo. Não se verificando riscos ambientais e sociais, desde que o tratamento seja controlado. Na escolha do tratamento também deve ser tida em consideração a presença de poluentes emergentes, tais como químicos sintéticos orgânicos, que têm vindo a ser detetados no ambiente e que fazem parte de um grande e novo grupo de componentes não regulamentado que pode provocar efeitos negativos na vida aquática e humana (Ahmed *et al.*, 2017).

2.1.3 Níveis de tratamento

Nas estações de tratamento de águas residuais são utilizados diferentes processos que visam à remoção de uma grande variedade de contaminantes para atender a valores limite de licenças de descarga ou a critérios de reutilização. Observando-se que a redução microbiana é alcançada na maioria desses processos e que os objetivos de qualidade estipulados por lei são cumpridos (Qasim & Zhu, 2018; Saraiva, 2015).

O nível de tratamento a que o efluente é submetido encontra-se dependente de diversos fatores, tais como, as características quantitativas e qualitativas da água residual, a população equivalente abrangida, a localização do sistema, as características da massa de água recetora, os valores limite de emissão (VLE) e de outros parâmetros para a sua reutilização (Pabi *et al.*, 2013; Simões *et al.*, 2008) citado por (Ferreira, 2018). Segundo Amoatey e Bani (2011), o tratamento de águas residuais é fundamental por diversas razões, sendo de referir:

- Redução de substâncias orgânicas biodegradáveis no ambiente;
- Redução da concentração de nutrientes no meio recetor do efluente tratado;
- Eliminação de agentes patogénicos;

- Reutilização de ARUT.

A água residual afluenta à ETAR pode ser de origem industrial e/ou doméstica, consoante o meio envolvente. Dependendo da sua origem, a água residual apresenta diferentes características que influenciam a escolha do tratamento necessário (Amoetay & Bani, 2011). Os tratamentos de águas residuais são compostos por operações unitárias, baseadas na atuação pela força da gravidade, e processos unitários, que se baseiam em reações químicas e biológicas (Metcalf & Eddy, 2003). Os vários níveis de tratamento de uma água residual são geralmente classificados como preliminar, primário, secundário e terciário. Sendo o grau de tratamento a implementar dependente das características do efluente bruto, da qualidade final exigida, do custo e disponibilidade do terreno, da disponibilidade de pessoal especializado, da simplicidade de operação e manutenção requerida e da evolução previsível das normas de rejeição (Saraiva, 2015).

Na Figura 2.1, apresenta-se um diagrama simplificado de uma linha de tratamento de águas residuais urbanas.

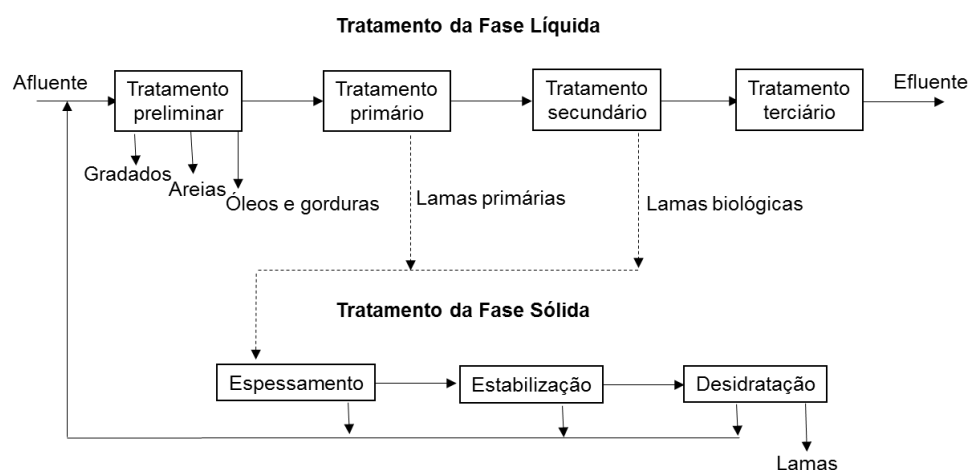


Figura 2.1 Diagrama esquemático de uma linha de tratamento convencional de ARU. Fonte: Saraiva (2015)

A cada nível de tratamento encontram-se associadas eficiências de remoção para diferentes microrganismos. O tratamento primário apresenta, habitualmente, reduções microbianas limitadas, comparativamente com o tratamento secundário onde se consegue alcançar altas reduções de bactérias patogénicas e vírus entéricos (Qasim & Zhu, 2018). A maior preocupação no tratamento secundário de águas residuais domésticas é a remoção de determinados constituintes, nomeadamente de matéria orgânica biodegradável, matéria inorgânica dissolvida, sólidos suspensos totais e de agentes patogénicos (Metcalf & Eddy, 2003).

O processo de remoção de agentes patogénicos deve ser otimizado em todos os níveis de tratamento para que na etapa final, a desinfecção, a carga a ser removida seja inferior. Sendo os processos de membranas os que apresentam maior eficiência e fiabilidade no controlo de patogénicos (Qasim & Zhu, 2018).

De acordo com Simões *et al.* (2008), o tratamento de uma água residual inclui duas fases obrigatórias, mais concretamente, a fase líquida e a fase sólida e uma etapa opcional correspondente à fase gasosa. Na fase líquida são efetuados todos os processos necessários para que os requisitos de descarga sejam cumpridos. No final de cada processo resulta um conjunto de matéria, lamas, que são tratadas e posteriormente encaminhadas para destino final na fase sólida. A fase gasosa inclui o tratamento de odores produzidos na ETAR e a produção e armazenamento de biogás (Ferreira, 2018). Os diferentes níveis de tratamentos para águas residuais urbanas encontram-se descritos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Níveis de tratamento para águas residuais urbanas. Fonte: adaptado de Metcalf & Eddy (2003)

Fase	Nível de tratamento	Descrição
Fase Líquida	Preliminar	Remoção de resíduos que se encontrem presentes na água residual, tais como: <ul style="list-style-type: none"> • Vegetação; • Areias; • Sólidos flutuantes; • Gorduras. Tendo como objetivo evitar possíveis problemas de operação ou de manutenção no sistema de tratamento.
	Primário	Remoção de sólidos suspensos e matéria orgânica da água residual associada a estes.
	Primário Avançado	Remoção significativa dos sólidos suspensos e da matéria orgânica presente na AR associada a estes. Tipicamente inclui-se a adição de algum reagente ou uma etapa de filtração.
	Secundário	Remoção de matéria orgânica biodegradável (dissolvida ou suspensa) e de sólidos suspensos com recurso a processos biológicos.
	Secundário com remoção de nutrientes	Remoção de matéria orgânica biodegradável, sólidos suspensos e nutrientes (azoto e/ou fósforo). Habitualmente através de processos biológicos e/ou químicos.
	Terciário	Remoção de sólidos suspensos, após o tratamento secundário, normalmente por filtração ou tamisação, e/ou desinfecção (verifica-se a inativação dos microrganismos).
Fase Sólida	Avançado	Remoção de matéria dissolvida ou suspensa que tende a permanecer no efluente após o tratamento biológico convencional, para fins específicos de reutilização.

Ao longo dos anos, têm sido desenvolvidos padrões mais exigentes nas diferentes fases onde se verifica a remoção de nutrientes, metais pesados e substâncias (Metcalf & Eddy, 2003).

Através de vários estudos é possível concluir que no tratamento primário e secundário de água residual, tipicamente, existe uma redução de 90-99% do número de microrganismos. Contudo,

estes tratamentos podem não ser suficientes para garantir um efluente microbiologicamente seguro de ser descarregado no meio natural (Bonetta *et al.*, 2017).

Dependendo do destino final do efluente, do local onde será descarregado ou se será reutilizado, são exigidos diferentes requisitos de qualidade à água residual tratada. A qualidade exigida, para fins de reutilização, ao efluente final pode ser superior àquela que é exigida aquando da sua descarga no meio recetor (D.L. n.º 236/98 de 1 de agosto, 1998; IPQ, 2005; Inácio, 2018).

Os poluentes emergentes presentes na água residual incluem produtos químicos sintéticos ou naturais que geralmente não são monitorizados. Estes apresentam um elevado risco associado, devido à interferência que podem causar no sistema endócrino dos organismos, acumulação no solo, animais e plantas e à possibilidade de resistência microbiana (Guzmán *et al.*, 2019). De acordo com Ahmed *et al.* (2017), algumas das suas características físico-químicas podem dificultar a sua remoção quando esta é efetuada através de processos de tratamentos convencionais. O tratamento biológico é o mais utilizado na remoção de poluentes emergentes, incluindo lamas ativadas, reatores biológicos de membranas (MBR) e outros reatores, tais como os anaeróbios e aeróbios. Quando o tratamento biológico não é eficiente recorre-se a processos químicos para degradação de micropoluentes. Para tal podem ser utilizados processos de oxidação convencionais, como a ozonização e a fotólise ou processos avançados de oxidação (AOP), nomeadamente, o ultrassom ou a fotocatalise (Ahmed *et al.*, 2007).

Segundo Ferreira (2018), a cada nível de tratamento encontram-se associados diversos processos que têm como objetivo a obtenção de um efluente final com qualidade e que cumpra os VLE. Na Tabela 2.4 enumeram-se os diversos processos de acordo com cada nível de tratamento.

Tabela 2.4. Níveis de tratamento e processos utilizados na ETAR. Fonte: Ferreira (2018)

Nível de tratamento	Processos
Preliminar	Equalização Pré-arejamento Gradagem Tamisação Desarenação Desengorduramento
Primário	Tratamento químico: Neutralização Adição de reagentes químicos e coagulantes Tratamento físico: Flotação Decantação
Secundário	Lamas ativadas Lagoas Leitos percoladores Discos Biológicos Biofiltros
Terciário	Floculação Adsorção (carvão ativado) Troca iônica Osmose inversa Desinfecção
Tratamento e destino final de lamas	Espessamento Digestão anaeróbia Digestão aeróbia Esterilização química Esterilização térmica Compostagem Desidratação
Fase gasosa	Desodorização Produção e armazenamento de biogás

2.1.4 Alterações Climáticas: efeitos na escassez da água

As alterações climáticas são uma realidade que tem vindo a ser alvo de estudo por parte da comunidade científica. Resultam das emissões antropogénicas de gases de efeito de estufa, tais como o dióxido de carbono, metano e óxido nitroso (IPCC, 2013). São definidas como sendo uma alteração no estado do clima que seja diferente da média verificada durante um alargado período, podendo prolongar-se durante décadas ou num intervalo de tempo indefinido (IPCC, 2012). Tais alterações podem conduzir a mudanças na frequência e intensidade de eventos climáticos extremos (Rickert *et al.*, 2019). Habitualmente, observam-se modificações no sistema natural, tais como: acidificação dos oceanos, alterações do sistema hidrológico ou probabilidade de risco de extinção de espécies (Campôa, 2018). Uma das principais evidências da existência das alterações climáticas a nível global prende-se pela mudança dos níveis de precipitação no planeta. Observando-se uma diminuição da precipitação na zona do Mediterrâneo, oeste

africano, oeste asiático e um aumento em zonas do norte da Europa, mais concretamente na América do Norte, Austrália e a oeste da América do Sul (IPCC, 2013) citado por Campôa (2018).

A diminuição da precipitação nos períodos de seca, a rápida urbanização e a sobre-exploração dos recursos hídricos, exercem uma elevada pressão sobre a água potável, originando escassez hídrica (Catarino, 2018). O aumento da escassez hídrica, pode ser potenciado por diversos eventos extremos associados às alterações climáticas, nomeadamente o aumento do escoamento superficial devido a fortes chuvas, que contaminam as fontes de produção de água potável e pelo aumento da concentração de poluentes nas águas de origem superficial devido a períodos de seca extrema (Rickert *et al.*, 2019). A variabilidade climática do território português é uma das principais razões das acentuadas diferenças espaciais que se verificam na disponibilidade dos recursos hídricos (Monte, 2009). Devido à elevada divergência climática verificada em Portugal é notória a existência de localidades onde a escassez hídrica é mais acentuada, ainda que, por vezes, seja sazonal. Todos estes fatores refletem uma economia de risco e escassez para uma população mundial em crescimento num planeta com recursos finitos. Deste modo, há que assegurar um crescimento e desenvolvimento sustentável das populações sem provocar o esgotamento e a degradação de recursos limitados, não só por razões ambientais, mas também, por razões sociais e económicas (Catarino, 2018). Devido ao uso contínuo de uma economia linear, verifica-se que 65 milhões de toneladas de recursos são extraídos todos os anos, dos quais apenas 7% são reciclados (Fernandes, 2017). Sendo este modelo incompatível com um desenvolvimento sustentável é necessário efetuar mudanças comportamentais (Baptista, 2017) e adotar um modelo circular onde se assuma que os produtos e serviços têm origem na natureza e que, no final de vida útil, podem retornar à natureza como uma menor parcela de resíduos ou ser reutilizadas de outro modo, implicando um menor impacto ambiental. Os serviços associados ao setor hídrico, tais como o abastecimento de água e a gestão de águas pluviais e residuais, têm vindo a ser repensados e desenvolvidos com o objetivo de fazer face ao novo modelo de economia circular e de dar resposta aos desafios impostos pelas alterações climáticas e pelo crescimento demográfico (Catarino, 2018).

2.1.5 Reutilização de água residual urbana tratada

A reutilização de água residual resulta na possibilidade de criar novas aplicações desta, em vez de ser descarregada no meio recetor, tais como: limpeza de ruas, combate a incêndios, recarga de linhas de água superficiais e subterrâneas, arrefecimento em centrais térmicas, rega de espaços verdes e rega agrícola (Messias, 2012).

De acordo com o D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto, uma água para reutilização (ApR) é definida como uma água residual destinada à reutilização e que foi sujeita ao tratamento necessário para alcançar uma qualidade compatível com o uso final pretendido sem deteriorar a qualidade dos recetores.

Verificam-se inúmeras vantagens na reutilização de águas residuais, tal como a preservação de recursos hídricos. No entanto, se estas não forem submetidas a um tratamento adequado podem contaminar o ambiente e ser uma ameaça para a saúde pública (Monte & Albuquerque, 2010).

Segundo Catarino (2018) e Messias (2012), ao uso eficiente da água encontra-se agregada uma componente de reutilização planeada como estratégia de combate à escassez de recursos hídricos, fazendo-se acompanhar de um conjunto de benefícios ambientais e socioeconómicos. Na Tabela 2.5, encontram-se alguns dos benefícios ambientais, sociais e económicos inerentes à reutilização de ART.

Tabela 2.5. Benefícios ambientais, sociais e económicos associados ao uso de ART. Fonte: adaptado de Catarino (2018)

Benefícios ambientais	Benefícios sociais	Benefícios económicos
Redução do consumo de água de qualidade superior.	Benefícios para a saúde pública, através do uso de ART na rega de produtos agrícolas (controlo de qualidade mais rigoroso).	Reutilização para fins específicos como a rega.
Reutilização dos nutrientes presentes na ART para rega agrícola e um menor consumo de fertilizantes artificiais.		Alternativa à construção de novos sistemas de captação de água a grandes profundidades, barragens ou de dessalinização.
Utilização das ART para recarregar aquíferos.	Aumento da disponibilidade hídrica em locais de escassez.	Diminuição da utilização de fertilizantes industriais devido à presença de nutrientes na ART.
Evitar a captação de água a grandes profundidades ou dessalinização de água salgada ou salobra, diminuindo o consumo de energia.	Contributo para o desenvolvimento económico local, através do aumento de postos de trabalho.	Menor variação da sua qualidade e quantidade, diminuindo os custos associados ao tratamento e garantia de água para as indústrias.

Apesar de se verificar um elevado número de benefícios associados à reutilização de águas residuais tratadas, esta é uma prática que ainda é pouco aceite em Portugal, devido a diversos fatores, mais concretamente, a falta de conhecimento e receio associado e a dificuldade de aprovação e licenciamento de projetos de reutilização de ART (Monte, 2009). Caso não seja devidamente efetuada pode apresentar impactes ambientais e inviabilizar a sua reutilização, é exemplo a descarga de substâncias tóxicas provenientes de indústrias; colmatção do sistema de rega, caso se verifique um elevado valor de matéria particulada; custos de instalação de sistemas de adução e dificuldades de abastecimento (Catarino, 2018).

2.1.6 Legislação aplicável em Portugal

O nível de tratamento praticado em cada ETAR é selecionado consoante as exigências estabelecidas nas licenças de utilização dos recursos hídricos emitidas pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA). A descarga de águas residuais deve ser gerida de acordo com as licenças

de descarga que estabelecem as condições de descarga do efluente final em condições normais de funcionamento, através dos valores limite de emissão (VLE), definidos segundo os termos da legislação nacional de referência, o D.L. n.º 152/97, de 19 de junho e o D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto (Perdigão, 2017).

O D.L. n.º 152/97, de 19 de junho, transpõe para o direito interno a diretiva n.º 91/271/CEE, do Conselho de 1991, relativamente ao tratamento e drenagem de águas residuais. O D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto, estabelece os requisitos de qualidade para a proteção do meio aquático e para melhoria da qualidade das águas em função dos seus usos. Estes usos poderão ser: água para consumo humano, suporte de vida aquícola, águas balneares ou águas de rega (APA, 2019a; Catarino, 2018).

Em Portugal, o D.L. n.º 152/97, de 19 de junho, define os locais de descarga como zonas sensíveis e zonas menos sensíveis, relativamente à descarga de águas residuais nas massas de água. Sendo exigida uma qualidade do efluente final superior, quando a descarga é efetuada em zonas sensíveis, comparativamente com zonas menos sensíveis (Inácio, 2018).

Os requisitos físico-químicos para descargas de água residual, após tratamento secundário, nomeadamente, CBO₅, CQO e SST, encontram-se definidos no quadro n.º 1 do D.L. n.º 152/97, de 19 de junho (Inácio, 2018). Os valores limite de emissão (VLE) de pH na descarga de águas residuais são estipulados com base no Anexo VIII do D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto. Na Tabela 2.6, apresentam-se os parâmetros físico-químicos estabelecidos pela legislação de referência para a descarga de ART após tratamento secundário.

Tabela 2.6. VLE dos parâmetros físico-químicos para efeitos de descarga do efluente tratado.

Legislação Nacional	Parâmetro	VLE
D.L. n.º 152/97, de 19 de junho	CQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	125
	SST (mg.L ⁻¹)	35
D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto	pH	6,0 - 9,0

VLE – Valor Limite de Emissão

Os parâmetros microbiológicos e respetivos VMR e VMA, relativos à qualidade da água balnear (Anexo XV) e à qualidade da água destinada à rega (Anexo XVI), encontram-se definidos no D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto. Segundo o D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto (Anexo XV), os valores máximos recomendáveis, referentes à qualidade das águas balneares, para os parâmetros estudados (coliformes totais e coliformes fecais) são de 500 NMP/100mL e 100 NMP/100mL, respetivamente. Relativamente aos valores máximos admissíveis, para estes parâmetros, os valores são, respetivamente, de 10 000 NMP/100mL e 2 000 NMP/100mL.

O D.L. n.º 113/2012, de 23 de maio, procede à primeira alteração no D.L. n.º 135/2009, de 3 de junho, que estabelece o regime de identificação, gestão, monitorização e classificação da qualidade das águas balneares. No artigo 8.º é apresentada a classificação da qualidade das águas balneares. De acordo com o n.º 1, artigo 8.º, a APA, I. P., classifica as águas balneares em função da avaliação da respetiva qualidade, realizada nos termos dos artigos 6.º e 7.º e em

conformidade com os critérios definidos no Anexo III do presente decreto-lei. Podendo a qualidade destas ser classificada como má, aceitável, boa ou excelente.

A legislação nacional referente à reutilização de águas residuais urbanas tratadas, até 21 de agosto de 2019, era composta pelo D.L n.º 236/98, de 1 de agosto, sendo usual complementar a informação deste com a NP 4434:2005. A NP 4434:2005 é uma norma portuguesa relativa à reutilização de águas residuais para rega que se encontra em conformidade com os critérios indicados no anexo XVI do D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto, onde são estabelecidos requisitos das ART a utilizar na rega e os respetivos valores máximos recomendados (VMR) e valores máximos admissíveis (VMA) a considerar (Catarino, 2018). A desinfecção de águas residuais é um processo obrigatório antes do seu uso para recarregamento de aquíferos, irrigação de culturas e descarga de águas residuais, quer em solos ou em massas de águas (da Costa *et al.*, 2014).

A entidade que efetua a descarga tem por obrigação monitorizar as descargas de águas residuais e reportar os resultados à entidade licenciadora. Devendo os valores estar em conformidade com VLE, fixados na norma de descarga (Sousa, 2009). De acordo com o D. L. n.º 236/98, de 1 de agosto (n.ºs 3 e 4 do artigo 58.º), a utilização de águas residuais na rega de culturas agrícolas e florestas está condicionada ao licenciamento pela DRA e dependente do parecer favorável da DRAg e do DRS. Para rega de jardins públicos encontra-se dependente da autorização da DRA, mediante um parecer favorável da autoridade de saúde competente.

Na descarga e consoante o tipo de reutilização da água residual tratada é necessário ter em consideração a presença de microrganismos patogénicos e a sua quantidade, por forma a evitar a propagação de doenças. Deste modo, a Organização Mundial de Saúde (OMS) publicou em 2006 o WHO Guidelines for a Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater, onde fornece indicações relativamente à reutilização de águas residuais tratadas. A 28 de Maio de 2018, a Comissão Europeia (CE) emitiu um documento, Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council on minimum requirements for water reuse, onde são definidos requisitos mínimos para a reutilização de águas residuais. Na Tabela 2.7, apresentam-se os parâmetros microbiológicos e respetivos valores máximos e mínimos recomendados e admissíveis (VMR e VMA) para a reutilização das águas residuais com base no D.L n.º 236/98 (Anexo XVI), a NP 4434:2005 e as orientações da OMS e CE.

Tabela 2.7. VMA e VMR para os parâmetros microbiológicos de águas residuais.

Destino	Parâmetro	Documentos Legais		Legislação Nacional		
		OMS (2006)	CE (2018)	NP 4434:2005	D.L n.º 236/98 VMR	VMA
Reutilização (e.g. rega, lavagens, etc.)	Ovos de helmintas (ovos/L)	≤ 1	≤ 1	≤ 1	NA	≤ 1
	<i>E.coli</i> (UFC/100mL)	≤ 10 ⁶	≤ 10 ⁴	NA	NA	NA
	<i>Legionella spp</i> (UFC/L)	NA	≤ 10 ³	NA	NA	NA
	Coliformes fecais (NMP/100mL)	NA	NA	≤ 10 ⁴	≤ 10 ²	NA

NA - Não aplicável; **UFC** - Unidades Formadoras de Colónias

Devido aos riscos inerentes à contaminação microbiológica de culturas através da reutilização de ARUT, mais concretamente com coliformes fecais, e ovos de parasitas entéricos, a NP 4434:2005 atribui quatro classes consoante a qualidade microbiológica das águas residuais tratadas, nomeadamente:

- **Classe A:** culturas hortícolas para consumo cru;
- **Classe B:** relvados, parques e jardins públicos e relvados para a prática de desportos, zonas florestadas com fácil acesso para o público;
- **Classe C:** culturas hortícolas para consumir cozinhadas, culturas forrageiras e pratenses, vinha e pomares;
- **Classe D:** culturas cerealíferas (com exclusão do arroz por ser regado por alagamento), culturas hortícolas para laboração industrial, culturas destinadas à produção de matérias primas para as indústrias têxtil, de extração de óleos e essenciais vegetais e similares, culturas florestais e relvados situados em locais de difícil acesso para o público ou com acesso controlado.

A Tabela 2.8, apresenta os valores limite de coliformes fecais, de ovos de parasitas entéricos e a respetiva classe.

Tabela 2.8. Valor limite de parâmetros para reutilização de ARUT e respetiva classe.
Fonte: NP 4434:2005, IPQ (2005).

Classe	Coliformes fecais (NMP/100mL)	Ovos de parasitas entéricos (ovos.L ⁻¹)
A	100	1
B	200	1
C	1000	1
D	10000	1

As restrições inerentes às características microbiológicas, tal como explicado anteriormente, são referentes à presença de coliformes fecais e ovos parasitas entéricos. No entanto, também existem outros parâmetros que limitam a qualidade da água para rega, nomeadamente, o pH, a salinidade, a razão de absorção sódio (RAS) e os sólidos suspensos totais (SST) (Catarino, 2018).

O anexo XVI do D. L. n.º 236/98, de 1 de agosto, referente à qualidade das águas destinadas a rega, estabelece como VMR de pH de 6,5 a 8,4 e um VMA de 4,5 a 9,0. O VMR de SST, de acordo, com este documento, não deve ser superior a 60 mg.L⁻¹.

A 21 de agosto de 2019 entrou em vigor o Decreto-Lei n.º 119/2019, de 21 de agosto, que, de acordo com n.º1 do artigo 1.º, estabelece o regime jurídico de produção de água para reutilização (ApR), obtida a partir do tratamento de águas residuais, bem como da sua utilização, por forma a promover a sua correta utilização e a evitar danos nocivos para a saúde e para o ambiente. Refere, também, no artigo 2.º, n.º1, que “O presente decreto-lei aplica-se à reutilização de água proveniente de estações de tratamento de águas residuais (ETAR) domésticas, urbanas e

industriais, destinada a usos compatíveis com a qualidade da mesma, designadamente rega, de usos paisagísticos, de usos urbanos e industriais”.

No Decreto-Lei n.º 119/2019, de 21 de agosto, são revogados os n.ºs 3 e 4 do artigo 58.º do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto. E de acordo com o n.º1 do artigo 4.º, a entidade competente para a emissão de licenças de produção e de utilização de ApR passou a ser a Agência Portuguesa do Ambiente, I.P. (APA, I.P.). O capítulo II, secção I, refere a necessidade de proceder a uma avaliação de risco aquando do licenciamento.

No capítulo III estão disponíveis os requisitos e condições aplicáveis à produção e utilização de ApR. O artigo 16.º referente às normas de qualidade da ApR, remete para o anexo I, do mesmo documento, onde se encontram as normas previstas de aplicação. O mesmo artigo, refere que a licença para produção ou utilização de ApR pode definir normas de qualidade distintas das definidas no anexo I, em termos de valores ou de parâmetros, em função dos resultados do processo de avaliação de risco conjugado com medidas de prevenção adequadas.

O anexo I, encontra-se subdividido em três partes, nomeadamente, A, B e C. Sendo o seu conteúdo referente, respetivamente, às normas de qualidade para rega, usos urbanos e usos industriais. O D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto, apresenta alterações na descrição das classes de rega comparativamente com as propostas na NP 4434:2005, passando a atribuir cinco classes de rega, mais concretamente:

- **Classe A:** rega sem restrição de acesso (usos urbanos e agrícolas): rega de culturas consumidas em cru em que a parte consumível está em direto contacto com a água; rega de jardins públicos sem restrição de acesso; rega de jardins privados;
- **Classe B:** rega com restrição de acesso (usos urbanos e agrícolas): rega de culturas consumidas em cru, que crescem acima do solo, e em que a parte consumível não está em direto contacto com a água; rega de culturas agrícolas destinadas a processamento e de culturas agrícolas não destinadas a consume humano, incluindo culturas destinadas a consume animal (produção de leite ou carne), exceto suínos; rega de jardins com restrição de acesso, incluindo áreas de lazer e desportivas;
- **Classe C:** rega com restrição de acesso (usos agrícolas): rega de culturas consumidas em cru, que cresçam acima do solo, e em que a parte consumível não está em contacto direto com a água; rega de culturas agrícolas não destinadas ao consume humano, incluindo culturas destinadas ao consumo animal (produção de leite ou carne), exceto suínos;
- **Classe D:** rega com restrição de acesso (usos agrícolas): produção de sementes, incluindo sementes para uso industrial ou produção de energia;
- **Classe E:** rega com restrição de acesso (usos agrícolas): produção de sementes; rega de áreas de uso naturalmente restrito (e.g. sebes, áreas de contenção (prados em socacos).

A Tabela 2.9, apresenta as classes de rega e os respectivos valores limite de parâmetros para a reutilização de ARUT. É de notar que o parâmetro coliformes fecais, referente à NP 4434:2005, foi substituído na nova legislação pela *E. coli*.

Tabela 2.9. Valor limite de parâmetros para reutilização de ARUT e respetiva classe.

Fonte: D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto

Classe de qualidade	<i>E. coli</i> (ufc/100mL)	Ovos de parasitas entéricos (ovos.L ⁻¹)
A	≤ 10	-
B	≤ 100	-
C	≤ 1000	≤ 1
D	≤ 10 000	≤ 1
E	≤ 10 000	-

No D. L. n.º 119/2019, de 21 de agosto, o valor de pH para rega não é mencionado. Contudo, no Anexo I - B são apresentadas as normas de qualidade de águas para usos urbanos e usos paisagísticos (fora de contexto urbano). Os parâmetros a analisar incluem o pH e o valor deste varia consoante o uso.

O tratamento de águas residuais é cada vez mais exigente devido à continua descoberta de inúmeros compostos químicos, nomeadamente de origem farmacêutica e produtos de higiene e cuidado pessoal presentes nas águas residuais que constituem uma ameaça para o bom funcionamento dos ecossistemas aquáticos e para a saúde humana (Acero *et al.*, 2010). Deste modo, é necessário proceder-se a um estudo e a uma melhoria contínua da legislação referente à descarga e reutilização de águas residuais.

2.2 Desinfecção de águas residuais urbanas tratadas

2.2.1 Definição e importância

A desinfecção é um dos processos mais importantes no tratamento de águas residuais devido à proteção que confere ao ambiente e à saúde pública. Proporciona a inativação e destruição de organismos patogénicos e a diminuição da propagação de doenças (Manoli, 2019; Qasim & Zhu, 2018). É um processo de extrema importância no controlo da propagação de doenças como *criptosporidiose* e *giardíase* que continuam a ser das principais causas de infeção gastrointestinal na Europa (ECDC, 2011).

A escolha de cada processo de desinfecção depende do fim a que se destina o efluente tratado, podendo ser utilizados individualmente ou em conjunto (Luukkonen *et al.*, 2014). Segundo Monte & Albuquerque (2010), os processos encontram-se inseridos em três categorias principais, podendo ser físicos, químicos ou bionaturais:

- **Processos físicos:** radiação UV, temperatura (ebulição e pasteurização), processos de membranas (macrofiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa), ultrassons, filtração e diluição.
- **Processos químicos:** cloro (cloro gasoso, dióxido de cloro e hipoclorito de sódio e de cálcio), ozono e ácido peracético.
- **Processos bionaturais:** lagoas de maturação e tratamentos no solo (infiltração, percolação).

A avaliação quantitativa do risco microbiano, onde se pretende verificar a segurança microbiana da água potável e de águas residuais, requer a inativação ou remoção de microrganismos patogénicos, através do recurso a processos de tratamento de água (Hijnen *et al.*, 2006). Os processos, acima mencionados, permitem a inativação de agentes patogénicos, tais como bactérias, vírus e protozoários e podem ser utilizados individualmente ou combinados (da Costa *et al.*, 2014; Eckert e Eckert, 2013; Luukkonen *et al.*, 2014).

Os processos bionaturais são considerados uma solução viável no processo de desinfeção de águas residuais, quando o espaço físico não é um fator limitativo. Em Portugal, é frequente a utilização de processos químicos (e.g. cloragem) (Monte & Albuquerque, 2010). No entanto, a desinfeção química tem um impacte na química da água devido ao amplo espectro de subprodutos de desinfeção que é formado involuntariamente e que acrescenta um risco químico (Postigo & Richardson, 2019). Apesar dos diferentes tipos de processos de desinfeção poderem ser utilizados na inativação de agentes patogénicos presentes na água, verifica-se que muitos dos desinfetantes químicos, quando doseados em excesso ou inapropriadamente e em contacto com precursores orgânicos e inorgânicos, potenciam a formação de subprodutos de desinfeção (Collivignarelli *et al.*, 2017).

De acordo com Collivignarelli *et al.* (2017), os fatores a ser considerados na escolha de um tratamento com desinfeção são:

- Características da água residual (tipo e concentração de microrganismos);
- Qualidade do efluente final;
- Toxicidade do agente desinfetante;
- Subprodutos da desinfeção;
- Características da ETAR.

De um modo geral, a eficiência da desinfeção pode ser afetada pela presença de iões de ferro ou magnésio, nitratos, sulfitos e substâncias orgânicas, dependendo do processo utilizado, uma vez que reduzem a concentração dos agentes oxidantes com conseqüente redução na eficiência de inativação dos microrganismos (Collivignarelli *et al.*, 2017).

2.2.2 Processos de desinfecção convencionais

Os processos de desinfecção convencionais incluem o cloro, o dióxido de cloro, o ozono e a radiação ultravioleta (UV). Os desinfetantes mais utilizados em Portugal são o cloro e a radiação UV (Collivignarelli *et al.*, 2017; Monte & Albuquerque, 2010). Geralmente encontramos associados à desinfecção de águas residuais urbanas e de abastecimento o cloro gasoso (Cl_2), o hipoclorito de cálcio [$\text{Ca}(\text{OCl})_2$], o hipoclorito de sódio (NaOCl) e o dióxido de cloro (ClO_2) (Qasim, 1999).

O cloro é um desinfetante de fácil manuseamento, com baixos custos de investimentos e de manutenção (Freese & Nozaic, 2004), que apresenta uma elevada eficiência de remoção de microrganismos patogénicos. Devido às suas características é o mais utilizado e aceite na indústria do tratamento de águas residuais (Bhatt, 2016; Chhetri *et al.*, 2014; da Costa *et al.*, 2014; Eckert e Eckert, 2013; Jewell e Wilson, 2011; Pan *et al.*, 2014; Prasse *et al.*, 2015). Habitualmente é usado na forma de cloro gasoso, cloraminas ou hipoclorito de sódio (Bonetta, *et al.*, 2017; Collivignarelli *et al.*, 2017). Devido à formação de subprodutos tóxicos inerentes ao processo de cloração, verifica-se uma crescente preocupação em consequência da sua utilização. Na presença de substâncias orgânicas naturais são produzidos trihalometanos e acetacético, subprodutos cancerígenos para o ser humano (Breidablik *et al.*, 2019; Collivignarelli *et al.*, 2017). Deste modo, o cloro é considerado altamente tóxico e prejudicial para a saúde pública aquando do seu transporte, armazenamento e manuseamento (Metcalf & Eddy, 2003). No D.L. nº 236/98 de 1 de agosto (anexo XVIII) o valor limite de emissão (VLE), em Portugal, estipulado para descargas de águas residuais contendo cloro residual total é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para o cloro residual livre. Posteriormente à desinfecção com cloro, a concentração residual tende a persistir consideravelmente, por isso deve-se proceder a uma etapa de descloração com o objetivo de reduzir a toxicidade dos iões livres e combinados do cloro (Inácio, 2018). A quantidade de cloro a dosear no efluente está dependente dos objetivos do tratamento, em função da legislação em vigor. A desinfecção considera-se assegurada quando se obtém, após 20 a 30 minutos de tempo de contacto, um residual de cloro de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (Saraiva, 2015). A eficiência da utilização do cloro enquanto desinfetante encontra-se dependente de um conjunto significativo de fatores, sendo estes: o tempo de contacto, a concentração de cloro doseada, a temperatura, o pH, a natureza da matéria líquida suspensa e do tipo e número de microrganismos (Leite, 2014).

O dióxido de cloro (ClO_2) é um gás de custo médio, que apresenta elevada toxicidade para os microrganismos, riscos associados ao seu manuseamento e possibilidade de corrosão. Usualmente é utilizado para remoção da população bacteriana (Qasim, 1994). É considerado uma das alternativas de desinfecção ao cloro, uma vez que não reage com compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água residual, evitando a formação de subprodutos tóxicos (Breidablik *et al.*, 2019).

O ozono (O₃) é um gás altamente reativo (instável) (Robinson *et al.*, 2001) e com um amplo espectro de efeitos antibacterianos, vírus e protozoários, apresentando uma performance comparável à do cloro. Pode ser produzido localmente (*in situ*) em pequenos geradores e dissolvido em água (Breidablik *et al.*, 2019; Calmin & Gavrilescu, 2009). As desvantagens inerentes à sua utilização na desinfecção de águas residuais são: o elevado custo de investimento, a necessidade de contratação de operários especializados para intervir na sua produção, a formação de subprodutos tais como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos ou bromatos, quando se verifique a presença de brometo na água residual (Freese & Nozaic, 2004) e o fato de ser altamente corrosivo e tóxico (Crites and Tchobanoglous, 1998; U.S. EPA, 1999).

Os subprodutos da desinfecção, alguns dos quais com características carcinogénicas, formam-se quando desinfetantes, tais como, o cloro, ozono, dióxido de cloro ou cloraminas reagem com matéria orgânica natural, contaminantes antropogénicos, brometo e iodeto. (Gomes *et al.*, 2017; Richardson, 2007).

A radiação ultravioleta (UV) é um processo que tem sido frequentemente utilizado na desinfecção de águas residuais urbanas (Guo *et al.*, 2013), devido a não se verificar subprodutos de desinfecção potencialmente nocivos para o Homem e para o ambiente (Hijnen *et al.*, 2006). O processo consiste na incidência de radiação UV de espectro eletromagnético entre 100 e 400 nm, que é absorvida pelos ácidos nucleicos dos microrganismos entre os 220 e 320 nm, provocando morte celular (Metcalf & Eddy, 2003). A instalação do equipamento requer pouco espaço, podendo ser aplicado em canais abertos ou em tubagem fechada. A eficiência deste processo diminui na presença de elevados teores de sólidos suspensos e de matéria orgânica em solução (Catarino, 2018; Monte, 1994). Comparativamente com o processo de ozonização, a radiação UV apresenta uma melhor relação entre custos médios e eficiência (Metcalf & Eddy, 2003). Contudo, a sua implementação pode implicar custos superiores comparativamente com outros desinfetantes e maiores custos de exploração devido ao elevado gasto energético e à manutenção que necessita. Para além de apresentar custos de manutenção e de exploração superiores, a radiação UV não deixa residual na água tratada, podendo verificar-se um reaparecimento de agentes patogénicos (Metcalf & Eddy, 2003; Monte & Albuquerque, 2010). A indústria da água tem apresentado interesse na desinfecção de águas residuais com radiação UV. Uma vez que estudos têm demonstrado a eficácia deste processo na eliminação de cistos de *Cryptosporidium* e de *Giardia*, dois microrganismos patogénicos de grande importância para a segurança da água potável (Hijnen *et al.*, 2006). A eficiência de desinfecção depende da energia absorvida pelo organismo, da intensidade da lâmpada, do tempo de exposição, da cor e turvação do efluente. Caso a energia não seja suficientemente elevada, o material genético do organismo poderá ser apenas danificado e não destruído. Os microrganismos mais resistentes aos raios da radiação UV são vírus, mais concretamente adenovírus e esporos bacterianos. O protozoário, *Acanthamoeba* é altamente resistente, comparativamente com as bactérias e cistos de *Cryptosporidium* e *Giardia* que são mais suscetíveis. A desinfecção deverá ser efetuada recorrendo a um fator de segurança, que permita cumprir os requisitos finais (Collivignarelli *et*

al., 2017; Hijnen *et al.*, 2006). A Tabela 2.10 resume as vantagens e desvantagens inerentes à utilização de cada sistema de desinfecção referido.

Tabela 2.10. Vantagens e desvantagens da utilização de cada desinfetante. Fonte: Chhetri *et al.* (2019); Collivignarelli *et al.* (2017); Monte & Albuquerque (2010)

Processos Convencionais	Vantagens	Desvantagens
Cloro	Desinfetante de fácil manuseamento.	Introduz sólidos dissolvidos no efluente tratado.
	Método economicamente acessível.	Libertação de compostos orgânicos voláteis e formação de subprodutos.
	Garante teor residual de cloro, passível de ser monitorizado e que permanece no tempo.	Tempo de contacto longo (20-30 minutos).
	Eficiente na eliminação de agentes patogénicos.	Necessidade de implementação de medidas de segurança.
Dióxido de Cloro	Maior eficácia que o cloro em tempos de contacto menores.	Formação de subprodutos e toxicidade.
	Garante um elevado teor de residual.	Custos de manutenção e exploração médio/elevado.
	Não reage com compostos orgânicos e inorgânicos.	Aumento da concentração de sólidos no efluente final.
Ozono	Baixo tempo de contacto.	Não garante residual e potencia a formação de subprodutos.
		Elevado custo de manutenção e gasto de energia.
Radiação UV	Não se verifica formação de subprodutos (compostos organoclorados).	Custos de exploração elevados.
	Tempo de contacto com a água dependente da potência das lâmpadas.	Não garante residual
	Eficiente na inativação de vírus, bactérias e protozoários.	
	Não se verifica alterações na composição química da água.	Eficiência dependente das características de qualidade da água residual.

Caso o efluente apresente um elevado teor de sólidos suspensos, para que a desinfecção seja mais eficiente, deve ser efetuada uma operação de filtração. O sistema de filtração tem como função a remoção dos sólidos suspensos, que permite a diminuição da turvação e consequentemente o aumento da eficiência dos processos de desinfecção. A escolha do filtro a utilizar tem como base a quantidade de caudal a tratar e a dimensão das partículas (Metcalf & Eddy, 2003).

2.2.3 Processos de oxidação avançados (AOP)

Os processos de oxidação avançados (AOP) são um conjunto de métodos oxidativos que se baseiam na criação e utilização, principalmente, mas não exclusivamente, de espécies altamente reativas, tais como radicais hidroxilo (OH^\cdot) para a oxidação de compostos (Fast *et al.*, 2017; Klavarioti *et al.*, 2009; Metcalf & Eddy, 2003). Apresentam um elevado poder de oxidação e através da sua utilização consegue-se oxidar compostos que à partida não seria possível através de oxidantes convencionais (e.g oxigénio, ozono e cloro). Os radicais hidroxilo podem ser utilizados na oxidação de microrganismos e de material orgânico refratário presente em águas residuais e reagem com compostos dissolvidos até que estes sejam totalmente mineralizados (Metcalf & Eddy, 2003). São utilizados para aumentar a eficiência que os tratamentos físico-químicos e biológicos não conseguem atingir, de modo a cumprir limites exigentes fixados por diversas regulamentações ambientais para lidar com poluentes persistentes e de pequenas concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (Mazivila *et al.*, 2019).

A pesquisa e o desenvolvimento relativo aos processos oxidativos (PO) tem sido cada vez maior devido à diversidade de tecnologias envolvidas e às potenciais aplicações destes processos. Os principais AOP utilizados em tratamento terciário incluem a fotocatalise homogénea e heterogénea baseada em radiação UV ou radiação solar visível, eletrólise, ozonização, Fenton, ultrassons (US) e oxidação húmida. Estes processos podem ser utilizados individualmente ou em conjunto com outros tratamentos físico-químicos e biológicos (Klavarioti *et al.*, 2009).

Jorge (2018) resume os tipos de AOP mais utilizados na remoção do composto 17 β -Estradiol de águas residuais, sendo estes na sua maioria combinados: O_3 ; O_3/UV (baixa pressão); TiO_3/UV (300-400 nm); $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; Sonólise; Fenton e o PAA/UV (como caso de estudo).

Os AOP baseados na utilização de UV têm sido amplamente explorados para a remoção de contaminantes orgânicos de cursos de água (Miklos *et al.*, 2019). Miklos *et al.* (2019) realizaram um estudo à escala laboratorial onde estudaram a remoção de dezassete compostos vestigiais de produtos químicos orgânicos através da utilização de processos combinados, nomeadamente, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$; UV/PDS e UV/cloro de águas residuais municipais. Obtendo um desempenho de oxidação que seguiu a seguinte ordem: $\text{UV}/\text{cloro} > \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 \approx \text{UV}/\text{PDS}$. Apesar do UV/cloro e UV/PDS exibirem maior seletividade que o $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, os autores apontam para a possibilidade de um maior risco de formação de subprodutos de oxidação.

Recentemente, foi descoberto o poder oxidativo da combinação de ácido peracético (PAA) com raios UV, onde foram constatados efeitos sinérgicos aquando da sua utilização combinada na desinfecção de AR (este tema será posteriormente discutido e argumentado no ponto 2.3.6) (Cai *et al.*, 2017; De Souza *et al.*, 2015).

Apesar de se verificar inúmeras vantagens da utilização de AOP, estes apresentam como desvantagem, um elevado custo de aplicação e a possibilidade de formação de subprodutos tóxicos para o meio recetor. É exemplo a formação de subprodutos bromados e outros

trihalometanos da consequente utilização de AOP que incluam ozono (Fast *et al.*, 2017; Klavarioti *et al.*, 2009).

2.2.4 Processos físicos de desinfecção: Processos de membranas

Os processos de filtração por membranas, são definidos como um processo de separação com recurso a uma membrana semipermeável que permite separar o permeado do concentrado (Crozes, Anselme & Mallevialle, 1993). Estes processos, tal como a ultrafiltração (UF) são considerados tecnologias bastante eficientes, permitindo a obtenção de ótimos resultados na eliminação de bactérias e vírus. São processos que quando comparados com tratamentos convencionais, como a adição de cloro, apresentam inúmeras vantagens tais como a baixa necessidade de doseamento de químicos, a menor produção de resíduos e a necessidade de uma menor área para implantação da tecnologia, o que resulta numa boa relação custo-eficiência (Gonçalves, 2011; Teixeira, 2001). A UF apresenta elevadas eficiências de remoção de substâncias em suspensão da água. Contudo, a eficiência encontra-se dependente da incrustação que ocorre na membrana, onde têm sido efetuados estudos por forma a potenciar o uso deste equipamento. Um dos métodos a ser utilizado é o uso da coagulação como pré-tratamento para a UF (Bu *et al.*, 2019; Teixeira, 2001). Uma ETAR que apresente um tratamento terciário com recurso à UF melhora a qualidade do efluente final, verificando-se a remoção de nutrientes, bactérias e compostos químicos específicos, possibilitando a sua reutilização em diversos usos, com um menor risco associado (Sequeira, 2017).

2.2.5 Processos combinados de desinfecção

O controlo através de processos avançados de desinfecção química está a tornar-se cada vez mais importante, demonstrando benefícios ambientais e económicos. Tem como objetivo o equilíbrio do subtratamento (baixa inativação de agentes patogénicos) e do tratamento excessivo, ou seja, equilibrar o consumo excessivo de desinfetantes e a consequente formação de subprodutos (Manoli, 2019).

O tratamento pode ser efetuado recorrendo a tratamentos físico-químicos e biológicos individuais. Contudo a combinação de diferentes processos apresenta benefícios em termos de eficiência de desinfecção (Klavarioti *et al.*, 2009). Os processos de desinfecção avançados incluem a combinação de ozono com peróxido de hidrogénio, ozono e UV, peróxido e UV, dióxido de titânio e UV, tecnologia de membranas e outros processos que têm vindo a ser estudados (Collivignarelli, *et al.*, 2017). Os processos de desinfecção combinados que incluam a utilização de ozono podem formar subprodutos tóxicos, tais como bromatos e outros trihalometanos (Fast *et al.*, 2017).

Os processos de desinfecção com radiação ultravioleta (UV) e ozonização requerem equipamentos dispendiosos, um longo período de implementação e são sensíveis a determinadas características físico-químicas da água residual, como por exemplo, a elevadas concentrações de sólidos em suspensão, matéria orgânica e turvação (Henao *et al.*, 2018).

A combinação de ozono (O₃) com ultrassom (US) tem sido apontada como um método promissor nos processos avançados de oxidação. A combinação de O₃ com US apresenta uma eficiência superior comparativamente ao uso individual de cada um, permitindo a redução do consumo de energia. Esta combinação é particularmente eficaz na remoção de poluentes persistentes da água e da sua utilização não se verifica a formação de poluição secundária (Merouni & Hamdaoui, 2019).

O reagente de Fenton consiste numa mistura de iões de Fe²⁺ com peróxido de hidrogénio e tem como principal objetivo a oxidação de matéria orgânica sem recurso a equipamentos complexos, altas pressões ou altas temperaturas, permitindo a diminuição da CBO, CQO e TOC. Este processo tem sido muito aplicado no tratamento de águas residuais, lamas e solos contaminados (Castro *et al.*, 2001) citado por Pereira (2011). É considerado um processo económico e de simples aplicação (Pereira, 2011).

A fotocatalise é considerada um sistema efetivo para a mineralização de matéria orgânica através de radicais OH⁻ e O₂⁻, onde o TiO₂ é usualmente utilizado como semicondutor (Pereira, 2011).

O ozono combinado com carvão ativado biológico (O₃/BAC) tem surgido como um processo alternativo ao tratamento avançado com microfiltração (MF) e osmose inversa (RO) (MF/RO) para a reutilização de águas residuais municipais (Chuang, 2019).

Apesar de se verificar um aumento na eficiência de desinfecção de águas residuais através da utilização de processos combinados, o custo de aplicação e a possibilidade de formação de subprodutos tóxicos podem ser algumas das desvantagens que interferem na escolha destes processos (Fast *et al.*, 2017; Klavarioti *et al.*, 2009).

2.3 Ácido Peracético: desinfetante emergente

2.3.1 Características e propriedades

O ácido peracético (CH₃CO₃H), também denominado por ácido peroxiacético, hidroperóxido de acetilo ou ácido etanoperóxido (Luukkonen *et al.*, 2017) emergiu como uma das principais alternativas químicas na desinfecção de águas residuais (Bhatt, 2016; Block *et al.*, 2015; Chhetri *et al.*, 2014; Chhetri *et al.*, 2016; Dell'Erba *et al.*, 2007; Eckert e Eckert, 2013; Ragazzo *et al.*, 2017). É um peróxido orgânico, que resulta da reação do ácido acético (CH₃CO₂H) e do peróxido de hidrogénio (H₂O₂) na presença de um catalisador (e.g. ácido sulfúrico a 1%), equação (1), ou da oxidação do acetaldeído (Eckert & Eckert, 2013; Gehr *et al.*, 2002; Kitis, 2004; Lefevre *et al.*, 1992; Luukkonen & Pehkonen, 2016; Santoro *et al.*, 2007).



O PAA comercialmente disponível consiste numa mistura quaternária de ácido acético, peróxido de hidrogénio, ácido peracético, ingrediente ativo responsável pela capacidade desinfetante, e água (Breiblik *et al.*, 2019; Block, 2016; Block *et al.*, 2015; McFadden *et al.*, 2017; Bonetta *et al.*, 2017). As concentrações de cada componente são tipicamente, cerca de 35% p/p de ácido acético, 25% p/p de peróxido de hidrogénio (Santoro *et al.*, 2007), 5 a 15% p/p de ácido peracético e o restante perfeito com água (Leverenz, 2006; Luukkonen *et al.*, 2016; Luukkonen *et al.*, 2014). A percentagem de H₂O₂ (≤ 30%) numa solução de PAA é algo importante devido ao efeito sinérgico que se verifica no mecanismo de desinfecção através dos radicais hidroxilo que este permite criar (Kitis, 2004; Luukkonen *et al.*, 2015; PubChem, 2019). De acordo com Solvay Interlox (2018) citado por Inácio (2018) e PeroxyChem (2019) o rácio ideal de PAA/H₂O₂ é de 15% a 23% nas soluções com aplicação em águas residuais. A Tabela 2.11 apresenta as características físico-químicas do PAA.

Tabela 2.11. Características físico-químicas do PAA. Fonte: Pará (2015); Inácio (2018); Santoro *et al.* (2015); Semedo (2018)

Fórmula molecular	C ₂ H ₄ O ₃
Odor	Ácido acético pungente característico
Aparência	Líquido límpido incolor
pH (aparente)	1,0
Densidade (g.cm⁻³)	1,07 a 1,13
Ponto de congelamento (°C)	-26 a -49
Ponto de inflamação (°C)	>42
Solubilidade	Miscível em água em qualquer proporção
Potencial de redução (V)	1,81
pKa	8,2

É um desinfetante forte, com um amplo espectro de atividade antimicrobiana e que apresenta um elevado potencial de oxidação redução (Chhetri *et al.*, 2016; Eckert e Eckert, 2013; Sarathy *et al.*, 2016; Kitis, 2004; Zhang *et al.*, 2017). O potencial de redução do ácido peracético (PAA) (1,81 V) é superior ao do cloro (1,57 V), mas inferior ao do ozono (2,07 V) (Bhatt, 2016). Os peróxidos, na generalidade, são considerados termodinamicamente instáveis. O PAA é um peróxido e como tal, pode conter radicais peróxidos que promovem a instabilidade e a combustão (Block, 1991) citado por (kitis, 2004).

É um agente desinfetante de águas residuais que atua com base na formação de radicais livres altamente oxidantes, tais como radicais hidroxilos (OH[•]), anião superóxido (O₂^{•-}), radical hidroperoxilo (HO₂[•]) e radicais orgânicos (CH₃COO[•] e [•]CH₃) (Shi & Li, 2007). O seu modo de atuação é semelhante ao de outros agentes oxidantes, em geral, e ao de outros peróxidos. O PAA atua através da libertação de radicais hidroxilos (Inácio, 2018), decompõe-se em ácido acético, água e oxigénio e a sua taxa de decaimento pode ser afetada pelas características da

água residual (Henao *et al.*, 2018; Koivunen & Heinonen-Tanski, 2005). Uma solução de PAA a uma concentração de 40% pode perder cerca de 1 a 2% dos seus compostos ativos, por mês. Quando diluído (solução de PAA a 1%) a sua instabilidade aumenta, podendo perder metade dos seus compostos ativos, por hidrólise, em 6 dias (Kitis, 2004).

A utilização de ácido peracético pode induzir alterações físico-químicas na água residual, verificando-se um decréscimo pouco significativo do pH. Apesar de pouco significativo nas dosagens tipicamente efetuadas para desinfecção de águas residuais, a nível industrial o decréscimo pode ser mais acentuado, devido às elevadas concentrações de ácido utilizadas. Para que o PAA reduza o pH em 0,24 e 0,18 unidades, em efluentes secundários e terciários, respetivamente, é necessário administrar uma dose de 7 mg/L. Contudo, outros estudos apontam que são necessários mais de 60 mg/L para reduzir o pH em uma unidade num efluente secundário (Luukkonen & Pehkonen, 2016; Wagner *et al.*, 2002).

A utilização de PAA potencia o aumento da CQO e do TOC devido à presença de ácido acético. Teoricamente, 5 mg/L de PAA originam cerca de 13 mg/L de ácido acético, que se traduz num aumento de 14 mg/L da CQO. Deste modo, é necessário garantir um residual de PAA nos efluentes tratados para que não ocorra reaparecimento de microrganismos (Kitis, 2004; Luukkonen & Pehkonen, 2016).

Aquando da escolha de um desinfetante também é necessário verificar-se a sensibilidade à presença de sólidos suspensos no efluente. A eficiência do PAA apenas é afetada na presença de concentrações de 100 mg/L de sólidos suspensos, não se verificando alterações em concentrações inferiores a 80 mg/L. Conclui-se que a dosagem de PAA terá que ser tanto maior quanto maior for a concentração de sólidos suspensos presentes no efluente (Santoro *et al.*, 2007; Wagner *et al.*, 2002).

Deve ser armazenado a uma temperatura de inferior a 30 °C (Wang *et al.*, 2015) e mantido no seu recipiente original em ambientes ventilados. No entanto, o vidro, o alumínio puro, o aço inoxidável e a maioria dos plásticos não afetam a integridade do produto (Kitis, 2004; Luukkonen & Pehkonen, 2016).

No seu manuseamento é necessário ter algumas precauções devido a ser um ácido termodinamicamente instável e que pode decompor-se espontaneamente ou explodir quando se encontra altamente concentrado, sob tensão mecânica, exposto a efeitos catalíticos de impurezas ou aquecido (Luukkonen & Pehkonen, 2016).

Devido a ser um oxidante corrosivo é recomendada a utilização de vidro, fibras óticas, aço inoxidável, alumínio puro e de alguns plásticos, tais como o PVC, PP e PE que são resistentes a este desinfetante. Contrariamente ao que se observa em estruturas de aço, cobre, latão, bronze, ferro galvanizado, vinil e borracha (Leverenz, 2006; Silva, 2010).

2.3.2 Subprodutos

A preocupação da possibilidade de formação de subprodutos da desinfecção com cloro surgiu devido à identificação de trihalometanos e de outros subprodutos após o processo de cloração (Luukkonen & Pehkonen, 2016). Os desinfetantes emergentes, tal como o PAA, têm surgido no mercado como alternativa ao cloro e na expectativa de não formarem subprodutos tóxicos (Jorge, 2018).

O ácido peracético decompõem-se em ácido acético, oxigénio e água (Andresen *et al.*, 2019), mas a possibilidade de produção de subprodutos nocivos não deve ser ignorada (Inácio, 2018). Da literatura consultada, após desinfecção com PAA, identifica-se como subprodutos: ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas. Os ácidos carboxílicos não são conhecidos como mutagénicos e os aldeídos e as cetonas foram encontrados em concentrações muito baixas, na ordem dos $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Henao *et al.*, 2018). Os subprodutos gerados por decomposição ou por reação com a matéria orgânica presente na AR não apresentam toxicidade ou poder mutagénico para os organismos do meio recetor (Erba *et al.*, 2004; Kitis, 2004; Santoro *et al.*, 2007; Wagner *et al.*, 2002). Alguns autores sugerem evidências da formação de uma percentagem finita de aldeídos, proporcional à dosagem de PAA nas águas. Contudo, a sua tendência é a desaparecer (Dell *et al.*, 2007) citado por Jorge (2018).

Crebelli *et al.* (2005) não identificaram a formação de subprodutos de desinfecção com concentrações iguais ou inferiores a 5 e 10 mg.L^{-1} de PAA. Eckert & Eckert (2013) e Silva (2010) citados por Semedo (2018), estudaram a desinfecção de águas residuais tratadas com PAA e a possível formação de trihalometanos (clorofórmio, bromofórmio, diclorobromometano e dibromoclorometano), onde verificaram que a formação destes subprodutos era inexistente ou em quantidades insignificantes, comparativamente com as quantidades produzidas após desinfecção com cloro e posterior descloração. Wagner *et al.* (2002) verificaram a formação de clorofenóis, em concentrações máximas de 100 ng.L^{-1} e referem que as concentrações de subprodutos clorados, bromados ou orgânicos não são consideradas prejudiciais para o ambiente.

Comparativamente com o cloro e o ozono, os subprodutos produzidos aquando da utilização do PAA, apresentam menor probabilidade de serem tóxicos e apresentam-se em menores quantidades (Pedersen *et al.*, 2013; Santoro *et al.*, 2007).

2.3.3 Usos

O ácido peracético (PAA) é comumente utilizado na indústria alimentar para eliminação de microrganismos e tem sido cada vez mais utilizado na indústria de processamento de aves (Chen, 2019; Wong, 2018). É utilizado como desinfetante na produção de água, processos de limpeza do equipamento de processamento alimentar e de processos de pasteurização. A indústria de produtos químicos utiliza o PAA, maioritariamente para conversão de cetonas em

ésteres. No setor da saúde é normalmente utilizado como desinfetante de material hospitalar (Luukkonen & Pehkonen, 2016).

Devido à sua eficácia bactericida, virucida, fungicida e esporicida, a possibilidade de uso deste desinfetante em efluentes de águas residuais tem atraído a atenção da indústria. Contudo, verificou-se que existem poucos estudos à escala real que utilizem doses baixas de PAA (1 - 2 mg.L⁻¹) (Bonetta *et al.*, 2017; Kitis, 2004). A utilização deste desinfetante já foi testada à escala real nos Estados Unidos da América (Linden *et al.*, 2017; Wessel-Fuss, 2018) em Itália e na Finlândia (Luukkonen *et al.*, 2014).

Segundo Luukkonen & Pehkonen (2017) em 2013 os setores industriais que mais utilizaram este desinfetante à escala global foram o da pasta de papel (20,28 kt), a indústria química (25,56 kt), o tratamento de água (29,01 kt), a saúde (40,65 kt) e a indústria alimentar (54,67 kt), como maior consumidor.

2.3.4 Vantagens e Desvantagens

A utilização de ácido peracético, tal como outros desinfetantes, apresenta vantagens e desvantagens inerentes à sua utilização. Uma das principais vantagens da utilização do PAA é a possibilidade de adaptação dos equipamentos tipicamente presentes numa ETAR convencional, tais como os sistemas de dosagem de hipoclorito de sódio, evitando intervenções estruturais (Bonetta *et al.*, 2017; Collivignarelli *et al.*, 2017).

Da desinfeção de água com PAA são produzidos subprodutos inócuos e sem toxicidade para o ambiente (Kitis, 2004). Contudo, da Costa *et al.* (2014) e Henao *et al.* (2018) afirmam que efluentes desinfetados com PAA em concentrações típicas do tratamento de águas residuais têm apresentado efeitos tóxicos, mutagénicos e genotóxicos limitados em diferentes organismos aquáticos. No entanto, são relativamente baixos, quando comparados com desinfetantes à base de cloro. Outros ensaios realizados, através de ensaios *in vitro* e de testes de genotoxicidade concluem que a utilização de doses moderadas de PAA (2 e 4 mg.L⁻¹) não potenciam a formação significativa de subprodutos genotóxicos (Santoro *et al.*, 2007).

No manuseamento de PAA é necessário ter alguns cuidados, uma vez que este pode promover a formação de tumores - considerado carcinogénico - e causar irritações na pele, olhos e sistema respiratório (Kitis, 2004; Luukkonen & Pehkonen, 2016). A maior desvantagem verificada foi o aumento do conteúdo orgânico do efluente devido à produção de ácido acético (Kitis, 2004; Luukkonen & Pehkonen, 2016) citado por Jorge (2018).

O PAA é um forte biocida, tal como os desinfetantes à base de cloro, que tem demonstrado efeitos na eliminação de bactérias tais como nos coliformes fecais, *Escherichia coli*, *Pseudomonas* spp, salmonela, bacteriófago anti-*E. coli*, vírus e cistos de protozoários. Apresentando eficiências de remoção superiores nas bactérias, seguindo-se os vírus e os cistos de protozoários (da Costa *et al.*, 2014; Kitis, 2004; Veschetti *et al.*, 2003). Alguns autores indicam que uma das

desvantagens da sua utilização é a ineficácia na inativação de alguns tipos protozoários preocupantes na desinfecção de águas residuais, sendo exemplo a *Giardia lamblia* e a *Cryptosporidium parvum* (Kohn *et al.*, 2017; Santoro *et al.*, 2007; Wagner *et al.*, 2002). Contudo, existe alguma discórdia entre autores e argumentos, sendo que alguns contestam a sua eficiência na remoção destes microrganismos (Luukkonen & Pehkonen, 2016). Na Tabela 2.12, apresentam-se as principais vantagens e desvantagens da utilização de ácido peracético em águas residuais urbanas.

Tabela 2.12. Principais vantagens e desvantagens inerentes à utilização de ácido peracético. Fonte: Collivignarelli *et al.* (2017); Luukkonen & Pehkonen (2016); Semedo (2018); Kitis, (2004)

Vantagens	Desvantagens
Fácil preparação da solução	Formação de subprodutos (formação de ácido acético (AA) que é formado após a decomposição do PAA)
Deixa residual no efluente final	Aumento do conteúdo orgânico no efluente (devido ao ácido acético).
Facilidade de implementação do tratamento numa ETAR convencional	Decréscimo do pH (pouco significativo)
Amplo espectro de atividade mesmo na presença de matéria orgânica heterogénia	Potencial de recrescimento microbiano
Baixa dependência da variação de pH	Irritante à pele e mucosas
Baixo tempo de contacto	Apenas utilizado em águas residuais
Eficiente em efluentes primários e secundários	Elevado custo do PAA
Eficiência na redução de coliformes fecais de efluentes terciários	Aumento da CQO e COT
Ausência de níveis significativos de subprodutos nocivos (após reação com matéria orgânica natural e AR)	Corrosivo

Independentemente das vantagens e desvantagens inerentes à sua utilização, o preço de produção e venda do PAA continua a impor limitações à sua utilização (Jorge, 2018).

2.3.5 Doses e tempos de contacto aplicáveis

Na desinfecção de ART com PAA, as doses e os tempos de contacto aplicáveis e que conferem maior eficiência ao processo, variam de acordo com a qualidade da água residual, o organismo alvo e com o nível de redução microbiana necessária (Cavallini *et al.*, 2013; Leverenz, 2006; McFadden *et al.*, 2017; Santoro *et al.*, 2007). De acordo com Eckert & Eckert (2013) existem outros parâmetros que podem influenciar o desempenho do PAA, nomeadamente, o pH, a temperatura, a concentração de SST, a CBO e a concentração e natureza da matéria orgânica. O desinfetante é mais eficaz em condições ácidas e a temperaturas entre 0 e 100 °C, verificando-se um aumento da eficiência com o aumento da temperatura (Kitis, 2004; Luukkonen *et al.*, 2014).

As doses e os tempos de contacto necessários, na desinfecção de efluentes secundários com PAA, variam entre os 0,6 a 10 mg.L⁻¹ e 10 a 60 minutos, respetivamente (Luukkonen & Pehkonen, 2016). Kitis (2004) refere diversos estudos de remoção de coliformes totais, coliformes fecais e *Escherichia coli* onde obtiveram 3,0 a 5,0 log de redução destes microrganismos, para doses de PAA entre os 5 e 10 ppm. Noutro estudo, em efluentes secundários, a desinfecção com PAA, com uma concentração de 5 mg.L⁻¹ e um tempo de contacto de 10 minutos, possibilitou a redução de 4 a 5 log de coliformes totais e de coliformes fecais (Leverenz, 2006).

Em efluentes terciários, com uma concentração de PAA de 2 mg.L⁻¹, obtiveram uma redução de 2 log nas concentrações de coliformes fecais (Santoro *et al.*, 2007). Nestes efluentes, habitualmente, são utilizadas doses de PAA que variam entre 1,5 e 15 mg.L⁻¹ e tempos de contacto entre 10 e 36 minutos (Luukkonen & Pehkonen, 2016). Segundo Luukkonen *et al.* (2014), tempos de contacto de 10 a 15 minutos e doses de 1,5 e 2 mg.L⁻¹, apresentam eficiência suficiente para a remoção de bactérias.

A eficácia do PAA na inativação/destruição de patógenos varia, sendo superior em bactérias, seguindo-se os vírus, esporos bacterianos e cistos protozoários (Rudd & Hopkinson, 1989).

Na Tabela 2.13 são apresentadas algumas das doses de PAA e tempos de contacto aplicados em efluentes secundários e terciários, respetivos parâmetros microbiológicos analisados e a redução de microrganismos observada após a aplicação do desinfetante.

Tabela 2.13. Doses de PAA e tempos de contacto aplicáveis a efluentes secundários e terciários. Fonte: Inácio (2018)

Efluente	Dose (mg.L ⁻¹)	Tempo de contacto (min)	% PAA	Parâmetros microbiológicos analisados	Redução em unidades logarítmicas	Referências
Secundário	0,6 - 1,6	120	12	CF	2 - 3	Wagner <i>et al.</i> , 2002
	0,6 - 4	60	12	CF	0,76 - 3,90	Gehr <i>et al.</i> , 2002
	1	15 - 20	15	CT, CF e FS	n.e.	Collivignarelli <i>et al.</i> , 2000
	1 - 10	5	n.e.	CF e FS	>3	Baldry & French, 1989a
	2 - 7	27	15	CT e <i>Enterococci</i>	3	Koivunen & Heinonen-Tanski, 2005
	4	10	n.e.	<i>E. coli</i>	2	Santoro <i>et al.</i> , 2007
	5	20	n.e.	CT e CF	4 - 5	Morris, 1993
	5 - 7	30 - 60	10	Enterovírus Salmonela Shigella <i>E. coli</i>	0,1 IT 2,2 IT	Lefevte <i>et al.</i> , 1992
	5 - 10	35 - 50	15	<i>E. coli</i>	4	Rossi <i>et al.</i> , 2007
	10	10	n.e.	CT, CF e FS	3	Lazarova <i>et al.</i> , 1998
Terciário	1 - 500	5 - 60	15,5	CT	1 - 5	Liberti <i>et al.</i> , 2000
	1,5 - 2	10 - 15	12	<i>E. coli</i>	n.e.	Luukkonen <i>et al.</i> , 2014
	2	5	n.e.	CF	2	Baldry & French, 1989a
	2 - 15	12 - 36	15	CF	0,45 - 4,5	Antonelli <i>et al.</i> , 2006
	15	36	n.e.	CT, CF e <i>E.coli</i>	4	Mezzanotte <i>et al.</i> , 2007

CT - coliformes totais; CF - coliformes fecais; FS - faecal streptococci; IT - inativação total; n.e. - não especificado.

2.3.6 Combinação de PAA com outros desinfetantes

A desinfecção de ácido peracético combinada com radiação UV apresenta um elevado poder oxidativo, verificando-se a produção de efeitos sinérgicos aquando do processo de desinfecção de água residual (Cai *et al.*, 2017; De Souza *et al.*, 2015). No estudo de Caretti & Lubello (2003) foi avaliada a hipótese de combinar o PAA com a radiação UV, onde foi comprovado que existe uma sinergia entre ambos. Os níveis de inativação dos microrganismos, utilizando doses iguais, foram inferiores quando foi adicionado PAA a jusante da desinfecção com radiação UV, comparativamente com adição deste a montante dos UV. De acordo com os autores, a maior eficiência associada à adição do PAA a montante dos UV é consequência da formação de radicais livres aquando da fotólise do PAA. Teoricamente os raios UV quebram a ligação O-O existente na composição do PAA e formam grupos hidroxilo, que permitem a oxidação de compostos e a inativação de microrganismos (Cai *et al.*, 2017; De Souza *et al.*, 2015) citado por (Jorge, 2018).

A nível experimental, um tratamento terciário, que incluía filtração e posterior desinfecção com combinação de PAA e radiação UV é efetivamente um tratamento que permite a remoção de bactérias, nomeadamente *E.coli* e coliformes totais (Gori *et al.*, 2004). Em condições experimentais testadas, com doses de 2, 3 e 4 mg/L de PAA, tempo de contacto de 20 minutos e uma exposição do efluente a 60 e 90 segundos à radiação UV, os resultados indicam que o método combinado PAA/UV apresenta uma eficácia superior comparativamente com outros métodos individuais de desinfecção (Souza *et al.*, 2015).

Por outro lado, Koivunen & Heinonen-Tanski (2005) testaram a combinação de peróxido de hidrogénio com os UV e não verificaram nenhum efeito sinérgico. Da conjugação do PAA com peróxido de hidrogénio, tradicionalmente utilizado e de baixo custo, não advêm melhorias adicionais (Luukkonen *et al.*, 2015).

2.3.7 Análise de custos

A análise do custo de desinfecção com PAA depende de diversos fatores, nomeadamente da disponibilidade do produto químico, das propriedades físico-químicas da água residual a desinfetar, da qualidade microbiana exigida na descarga e da concentração de substância ativa de PAA (Luukkonen & Pehkonen, 2016).

Os custos de investimento em equipamento e construção de novos órgãos para a adoção do PAA como agente desinfetante numa ETAR, dotada de equipamento para desinfecção com cloro, são muito baixos ou nulos, uma vez que os equipamentos necessários e as doses e tempos de contacto são semelhantes (Bett *et al.*, 2013; Saraiva, 2015). O custo de investimento em sistemas de desinfecção de águas residuais biologicamente tratadas é, do maior custo para o menor, UV > Ozono > PAA > Dióxido de cloro (Collivignarelli *et al.*, 2000). A utilização do PAA como

desinfetante apresenta um elevado custo de produção e venda, comparativamente com o cloro, resultado da reduzida utilização (Kitis, 2004). O PAA é comercializado a valores que oscilam entre 1100 e 1200 €/t, para uma concentração de 12%, sendo aproximadamente dez vezes superior ao preço do cloro gasoso (Jorge, 2018) e o dobro do custo do hipoclorito de sódio (Chhetri *et al.*, 2014). O custo de tratamento, referente à desinfecção com PAA, pode variar entre 0,048 e 0,098 €/m³, dependendo da qualidade microbiológica requerida no efluente final (Nurizzo *et al.*, 2001). No entanto, e de acordo com Luukkonen *et al.* (2015), o custo operacional de desinfecção, para uma dose de 3 mg.L⁻¹ de PAA, é de 0,0261 €/m³. Prevê-se que o preço diminua a curto prazo, consequência da maior adesão na desinfecção de AR (Freese & Nozaic, 2004; Luukkonen & Pehkonen, 2016).

2.3.8 Comparação técnico-económica (PAA e cloro)

A análise técnico-económica permite a seleção de um desinfetante que apresente a máxima eficiência, fiabilidade no processo de desinfecção e que consequentemente apresente impactos mínimos ou nulos no meio recetor, com custos mínimos (US EPA, 1999).

A seleção de um processo de desinfecção deve atender a diversos fatores, nomeadamente à disponibilidade do produto e à toxicidade que este apresente para os organismos do meio recetor. A composição deve ser homogénea e solúvel em água, deve ser eficaz nas condições de temperatura e pH do efluente, não reagir com matéria orgânica, não deve ser corrosivo ou instável e não deve apresentar riscos elevados de transporte, armazenamento e de manuseamento (Gross & Poe, 2004) citado por Saraiva (2015).

O cloro é atualmente o desinfetante mais utilizado na desinfecção de águas residuais em todo mundo, devido a ser um método amplamente estudado, de baixo custo e com eficiência comprovada na inativação de um largo espectro de microrganismos (Souza *et al.*, 2015). Contudo, a desinfecção com ácido peracético (PAA) pode ser uma alternativa viável, devido à eficiência bactericida, virucida, fungicida e esporicida que este apresenta (Antonelli *et al.*, 2006; Kitis, 2004).

O desempenho do PAA e do cloro é influenciado pela concentração de matéria orgânica, presença de sólidos suspensos, pH, concentração inicial, tipo de microrganismos e tempo de contacto. No entanto, o cloro não depende unicamente das características físico-químicas da água, mas também da forma como se apresenta (Antonelli *et al.*, 2013; Sánchez-Ruiz *et al.*, 1995; US EPA, 2011). O cloro é um desinfetante eficiente, que garante um teor de residual passível de ser monitorizado, permanece no tempo e é um método economicamente acessível. Apesar de ser economicamente viável, apresenta algumas desvantagens tais como a introdução de sólidos dissolvidos no efluente tratado, a formação de subprodutos (muitos dos quais cancerígenos), a libertação de compostos orgânicos voláteis e a necessidade de um tempo de contacto relativamente longo (20-30 min) (Monte & Albuquerque, 2010).

A eficiência de desinfecção do PAA é semelhante à do cloro, apresenta eficácia na inativação de microrganismos patogénicos e na remoção de coliformes totais e fecais (Luukkonen & Pehkonen, 2016). No entanto, apesar dos custos de conversão de instalações de tratamento com cloro serem reduzidos (Semedo, 2018), o custo operacional continua a ser superior (aproximadamente dez vezes superior que o cloro gasoso) (Luukkonen & Pehkonen, 2016).

A Tabela 2.14 apresenta uma comparação de critérios técnico-económicos do PAA com o processo de cloragem, onde são comparados diversos fatores que são necessários ter em consideração aquando da escolha do desinfetante.

Tabela 2.14. Comparação de critérios técnico-económicos do PAA com o processo de cloragem. (Fonte: Lazarova et al., 1999; Luukkonen & Pehkonen, 2016; Saraiva, 2015; Spellman, 1999; Kitis, 2004).

Critério	Ácido Peracético	Cloragem
Dimensão da estação de tratamento	-	Pequena, média e grande
Aplicação nos níveis de tratamento	-	Todos os níveis
Fiabilidade	-	Boa
Complexidade do processo	Simples a moderado	Simples a moderado
Segurança	Média	Baixa
Remoção de bactérias	Boa	Boa
Remoção de vírus	Boa	Baixa
Toxicidade do meio recetor	Baixa	Tóxico
Formação de subprodutos	Sim (baixa toxicidade)	Sim
Poder residual	-	Elevado
Tempo de contacto	Elevado	Elevado
Dependência do pH	Sim	Sim
Corrosividade	Sim	Sim
Custos operacionais	Médios	Baixos
Custos de investimento	Baixos	Baixos

2.4 Bioensaio / Ensaios Ecotoxicológicos

A realização de testes ecotoxicológicos é particularmente necessária em águas residuais, devido à matriz complexa que a constitui, ou seja, pela possível presença de várias substâncias, tais como compostos orgânicos e inorgânicos, macronutrientes e micronutrientes. Mesmo que em concentrações mínimas, os poluentes emergentes são uma grande problemática devido ao seu impacto a longo prazo no meio aquático (Bundschuh, 2014; Gargosova & Urminska, 2017; Mendonça *et al.*, 2011). Devendo ser utilizados como complemento na avaliação da qualidade do efluente tratado e em paralelo com as análises físico-químicas e microbiológicas (ECETOC, 2004; Gargosova & Urminska, 2017; Mendonça *et al.*, 2011; Neale *et al.*, 2017).

A avaliação de uma água residual através de análises químicas pode ser insuficiente quando se pretende concluir com rigor sobre a sua qualidade, devido a uma grande quantidade e variedade de compostos químicos dissolvidos, muitos dos quais difíceis de detetar ou quantificar. Numa

água residual com características complexas, a análise não pode ser apenas química devido a possíveis efeitos sinérgicos ou antagônicos entre compostos químicos (Mendonça *et al.*, 2013) e à presença de poluentes, que devido à sua degradação podem ter uma toxicidade maior ou inferior (Bundschuh, 2014).

Os bioensaios podem ser categorizados como testes de toxicidade, biodegradabilidade e de bioacumulação. Os testes de toxicidade são classificados de acordo com a sua duração (curta, média ou longa), funcionamento (estático, semi-estático ou fluxo contínuo) e o tipo de teste a realizar mais concretamente: *in vitro* caso seja realizado através de placas de petri ou tubos de ensaio; *in vivo* quando se verifica a utilização de organismos vivos; *in situ*, efetuando o teste no local onde se quer avaliar o efeito (ECETOC, 2004; Metcalf & Eddy, 2003; Prasse *et al.*, 2015). Permitem efetuar uma avaliação da toxicidade e do processo de tratamento, verificar se este é suficiente para diminuir o impacto ambiental sobre as águas superficiais e possíveis efeitos no ecossistema aquático. Fornecem dados relevantes para o aprimoramento de técnicas que podem garantir a redução do risco de potenciais substâncias tóxicas e avaliam os efeitos sinérgicos, antagônicos e aditivos de todos os componentes químicos, físicos e biológicos que apresentam probabilidade de afetar as funções biológicas de organismos aquáticos (Almeida, 2018).

A avaliação da qualidade da água baseia-se na definição e estudo de organismos indicadores. Contudo, numa avaliação quantitativa não é possível considerar todos os organismos e, como tal, são escolhidos alguns de referência, que apresentem maior relevância. A escolha dos indicadores é usada para determinar a qualidade do ambiente aquático (Collivignarelli *et al.*, 2017). Segundo Almeida (2018) e Gargosova & Urminska (2017), os organismos mais utilizados e recomendados para testes de toxicidade em meio aquático são:

- I. **Crustáceos (consumidores):** *Thamnocephalus playurus* e *Daphnia magna*;
- II. **Planta aquática (produtores primários):** *Lemna minor*;
- III. **Planta Terrestre (produtores primários):** *Allium cepa*;
- IV. **Bactéria marinha (decompositor):** *Vibrio fischeri*.

Alguns dos testes de ecotoxicidade mais utilizados para avaliar o risco aquático em organismos de diferentes níveis tróficos no ecossistema são: o teste de imobilização de crustáceos com *Daphnia magna*, o teste de inibição da taxa de crescimento de algas de água doce com *Raphidocelis subcapitata* e o teste de inibição da luminescência em bactérias com *Vibrio fischeri* (Chhetri *et al.*, 2019).

A classificação dos testes ecotoxicológicos é efetuada segundo o critério de exposição dos organismos-teste, podendo estes ser classificados como agudos ou crónicos. A diferenciação é baseada na duração do teste relativamente ao ciclo de vida e na resposta final do organismo-teste (Almeida, 2018).

Os testes de toxicidade aguda consistem na exposição de apenas uma espécie a várias concentrações da solução-teste durante um curto período de tempo (1 hora a 10 dias),

dependendo do ciclo de vida do organismo-teste (Almeida, 2018), usualmente com uma duração de 48 a 96 horas. Existem organismos que são frequentemente utilizados, mais concretamente, as bactérias bioluminescentes e os pequenos crustáceos (Inácio, 2018). Os testes têm como objetivo a avaliação dos efeitos letais sobre a população em estudo, nomeadamente a mortalidade ou a imobilidade dos organismos (ECETOC, 2004). O principal objetivo baseia-se no cálculo da concentração e/ou dose de uma substância ou composto com capacidade de produzir uma resposta específica e mensurável no organismo-teste ou população (Almeida, 2018).

Em águas residuais utilizam-se os testes de toxicidade aguda para verificar se o efluente, que será descarregado no meio aquático, apresenta potencial de toxicidade para a biota aquática. Através destes testes é possível proceder à determinação dos seguintes parâmetros (Metcalf & Eddy, 2003):

- **Concentração letal (CL_x):** Diluição do efluente que causa a morte de uma percentagem de organismos num determinado período de tempo. Habitualmente utiliza-se a CL₅₀ que traduz a concentração estimada em análise que levou à morte de 50% da população testada num certo período de tempo;
- **Concentração efetiva (CE_x):** Diluição do efluente que causa determinados efeitos numa determinada percentagem da população testada num certo período de tempo. O termo mais comum é o CE₅₀ que permite obter a concentração estimada da substância em análise responsável pela inibição de crescimento/imobilidade de 50% da população testada, num determinado período de tempo.

De acordo com Magalhães & Ferrão-Filho (2008), os testes de toxicidade aguda apresentam limitações tais como:

- Incapacidade de avaliar se a mortalidade dos organismos-teste é superior numa escala temporal do que a observada, devido ao curto período de exposição;
- Variação da sensibilidade à mesma substância para diferentes organismos-teste;
- Determinados efeitos não letais podem só se verificar após o período de latência (testes agudos podem não abranger este período);
- Avaliação de apenas uma fase do ciclo de vida dos organismos.

Os testes de toxicidade crónica são mais prolongados, apresentando uma duração entre dias a meses - por norma superior a 96h - que se encontra dependente do ciclo de vida do organismo teste. Avaliam, principalmente, os efeitos subletais sobre a população em estudo, nomeadamente a influência na reprodução/divisão, a alteração comportamental dos organismos e a inibição do crescimento. A sua utilização em águas residuais tem como objetivo identificar potenciais efeitos prejudiciais a médio e a longo prazo que o efluente possa causar na biota aquática ao ser descarregado no meio recetor (ECETOC, 2004; Metcalf & Eddy, 2003). De acordo com Metcalf & Eddy (2003), a realização destes testes possibilita a determinação do valor dos seguintes termos:

- **Lowest-Observed-Effect Concentration (LOEC):** Diluição mais baixa da substância em análise, em que os efeitos medidos são estatisticamente diferentes aos do grupo de controlo, ou seja, é a menor concentração para a qual já se verifica efeitos negativos sobre a população testada;
- **No-Observed-Effect Concentration (NOEC):** Diluição testada mais elevada da substância em análise, em que os efeitos medidos são iguais aos do grupo de controlo, ou seja, é a maior concentração testada para a qual não se verifica nenhum efeito tóxico nos organismos em estudo;
- **Chronic Value (CChV):** Medida geométrica entre o NOEC e o LOEC.

São vários os organismos que permitem avaliar a toxicidade de um dado efluente. A Tabela 2.15, apresenta as espécies que são usualmente utilizadas para cada tipo de teste (agudo ou crónico).

Tabela 2.15. Organismos utilizados para cada tipo de teste de toxicidade. Fonte: adaptado de ECETOC (2004)

Teste de toxicidade	Grupo	Espécie
Agudo	Bactérias	<i>Vibrio fischeri</i>
	Plantas	<i>Lemna</i> sp.
	Crustáceos	<i>Daphnia magna</i>
	Peixes	<i>Danio rerio</i> ; <i>Oncorhynchus mykiss</i>
Crónico	Bactérias	<i>Pseudomonas putida</i>
	Rotíferos	<i>Brachionus calyciflorus</i>
	Crustáceos	<i>Daphnia magna</i>
	Peixes	<i>Danio rerio</i> ; <i>Oncorhynchus mykiss</i>

A relação custo-eficácia é superior nos testes de toxicidade aguda, devido a apresentarem custos mais reduzidos e a permitirem obter respostas num intervalo de tempo inferior. Contudo, os testes crónicos em águas residuais são mais representativos do impacte que estas podem ter a nível ambiental, pois aproximam-se de um cenário mais realista (descarga contínua do efluente) e dos possíveis efeitos subletais que possam ser causados (ECETOC, 2004). Segundo o European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC, 2004), é recomendado utilizar testes normalizados (standard), com protocolos definidos (e.g. OCDE, EPA) e com espécies padrão (i.e. espécies que são representativas do seu grupo, tal como a *Daphnia magna* para o seu grupo dos crustáceos) (Inácio, 2018). Deste modo, torna-se possível efetuar comparações com outros resultados científicos, obtidos por autores/laboratórios, e criar segurança, credibilidade e uma aceitabilidade superior. Apesar de serem mais reproduzíveis, os bioensaios apresentam como desvantagem o facto de serem menos realistas.

Em Portugal não existe legislação disponível relativamente a testes de ecotoxicidade de monitorização de efluentes. No entanto, quando são consideradas as condições de descarga do efluente para o meio aquático é utilizada uma metodologia baseada em valores limite de emissão (VLE) para poluentes especificamente identificados. Onde o principal objetivo é a proteção da integridade dos ecossistemas aquáticos (Almeida, 2018; Picado *et al.*, 2008; Power & Boumphrey, 2004).

3. Materiais e Métodos

3.1 Plano experimental

O plano experimental foi elaborado e desenvolvido em três fases, que contemplaram a recolha de água residual, a sua caracterização e posterior avaliação da toxicidade do PAA. A metodologia aplicada no decorrer dos ensaios laboratoriais baseou-se na dissertação de Inácio (2018), relativa à influência do ácido peracético na desinfecção de águas residuais urbanas. No decorrer do estudo efetuaram-se adaptações aos procedimentos utilizados. Na Figura 3.1 são sintetizadas as fases do plano experimental e as respetivas etapas.

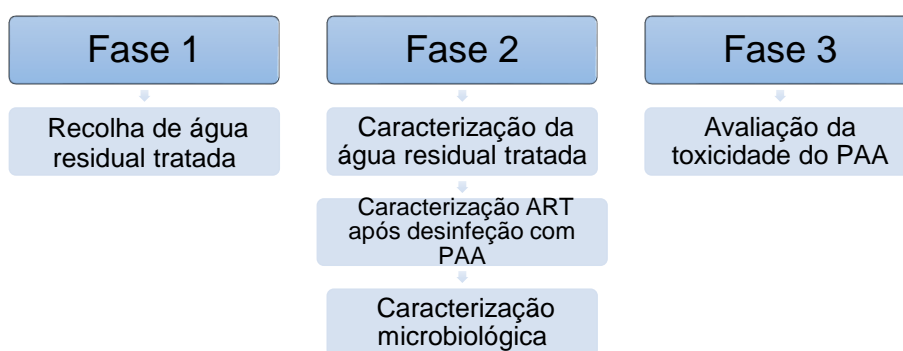


Figura 3.1. Esquema do plano experimental.

A fase 1 foi realizada no dia 13 de maio de 2019, onde se procedeu à recolha de efluente secundário (jusante do decantador secundário), proveniente da ETAR X. O transporte do efluente foi efetuado com recurso a bidons de 20L, em polietileno, que foram devidamente identificados com o local e a data de recolha. A Figura 3.2 mostra duas fotografias captadas durante a recolha da ART na ETAR X.



Figura 3.2. Fotografias captadas durante a recolha da ART não desinfetada na ETAR X. (a) local de recolha; (b) modo operativo.

A fase 2 consistiu na caracterização da água residual tratada antes e após desinfecção com PAA e posterior caracterização microbiológica. Na fase 3 realizou-se a avaliação da toxicidade do PAA através de bioensaios e armazenaram-se os bidons que continham efluente numa câmara frigorífica refrigerada a $5 \pm 1^\circ\text{C}$, para futuras determinações e a fim de preservar as características do efluente. O trabalho desenvolvido em cada uma das etapas envolveu a realização de ensaios físico-químicos e a análise de parâmetros, previamente selecionados, que se encontram na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Parâmetros analisados no decorrer do ensaio em cada etapa.

Fase	Etapas	Descrição
1	Recolha da água residual tratada	Ida à ETAR X e recolha do efluente secundário
	Caracterização da água residual tratada	Análises físico-químicas: <ul style="list-style-type: none"> • CQO • pH • Temperatura • Turvação • SST • Azoto Kjeldahl
2		Ensaio Jar-Test: <ul style="list-style-type: none"> • Avaliação das condições ótimas de desinfecção para dosagens de PAA e tempos de contacto ótimos.
	Caracterização da água residual tratada após desinfecção com PAA	Análises físico-químicas: <ul style="list-style-type: none"> • CQO • pH • Temperatura • PAA residual
	Caracterização microbiológica da ATR antes e após desinfecção com PAA	Ensaios microbiológicos: <ul style="list-style-type: none"> • Coliformes totais • Coliformes fecais
3	Avaliação da toxicidade do PAA	Bioensaio com <i>Daphnia magna</i>

Na caracterização da água residual sem adição de PAA foram efetuadas análises físico-químicas e registados os valores dos seguintes parâmetros: CQO, pH, temperatura, turvação, SST, azoto kjeldahl, nitratos e nitritos.

As concentrações e tempos de contacto, nomeadamente de 2 a 20 mg.L⁻¹ e de 5 a 20 minutos foram selecionados de acordo com Inácio (2018), com o objetivo proceder à comparação de resultados, efetuar avanços na seleção de condições mais favoráveis e de verificar a viabilidade de utilização do ácido peracético na desinfecção de águas residuais urbanas. Deste modo, realizou-se um ensaio jar-test para as condições selecionadas, seguido de uma caracterização físico-química do efluente desinfetado. Na caracterização procedeu-se à recolha dos valores de

CQO, pH, temperatura e PAA residual e selecionaram-se as condições mais favoráveis. Os ensaios microbiológicos foram efetuados num laboratório independente e o conteúdo de cada amostra, proveniente do ensaio jar-test, foi colocado em frascos, como se observa na Figura 3.3, que continham tiosulfato - com uma concentração de 12 mgL^{-1} - e que deste modo possibilitaram o transporte das amostras sem que se verificasse a continuação da reação de desinfecção.



Figura 3.3. Frascos para recolha de efluente antes e após desinfecção com tiosulfato.

A Fase 3 consistiu na avaliação da toxicidade do PAA através de um teste de toxicidade com *Daphnia magna*. Para tal, foi preparada uma nova solução mãe de PAA e efetuado o procedimento previsto para este ensaio. O bioensaio foi realizado para as três condições mais favoráveis (melhores resultados da desinfecção) e para o efluente não desinfetado. É de notar que as condições foram selecionadas após realização do ensaio jar-test, de obtidos os resultados da CQO, da microbiologia e de verificado se estas atendiam às normas de descarga ou de reutilização do efluente.

O posterior armazenamento do efluente foi realizado com o objetivo de prevenir eventuais necessidades de reutilização deste, devido a problemas que fossem passíveis de surgir, tais como erros laboratoriais ou possibilidade de estudo com outro bioindicador.

3.2 Caso de estudo: ETAR X

3.2.1 Aspetos gerais

A ETAR X localizada na zona oriental de Lisboa, serve os municípios de Lisboa e Loures e descarrega o efluente tratado na bacia do Tejo (ATA, 2019). Tendo sido dimensionada para um caudal nominal de $54.500 \text{ m}^3/\text{dia}$, serve um equivalente populacional de cerca de 214.000 habitantes equivalentes e apresenta uma área de implantação de aproximadamente 77.000 m^2 (ATA, 2019; Catarino 2018).

As águas residuais afluem à ETAR por escoamento gravítico e pelos respetivos sistemas interceptores através de estações elevatórias (Mendes, 2014). São predominantemente de origem doméstica ou urbana e apresentam uma componente industrial estimada em cerca de 10%. A componente industrial tem origem, principalmente, em indústrias agroalimentares, indústrias químicas e pequenos estabelecimentos de oficinas e de tratamento de metais, maioritariamente provenientes do município de Loures (Catarino, 2018; Perdigão, 2017).

3.2.2 Infraestruturas e processos de tratamento

O recinto da ETAR X é composto por edifícios e infraestruturas que visam ao bom funcionamento e manutenção desta, nomeadamente: edifício administrativo, edifício garagem-oficina, sala de compressores, posto de transformação e grupo de emergência, câmara de medidores de caudal e sala do quadro elétrico (Catarino, 2018).

De modo a garantir a qualidade necessária para descarga ou reutilização da água residual, existe uma linha de tratamento composta por processos e operações unitárias. Na chegada à ETAR, as águas residuais são misturadas na bacia de entrada e submetidas a um pré-tratamento, mais concretamente, uma gradagem (remoção de sólidos grosseiros) e uma tamisação (remoção sólidos finos) através de um Step-Screen com aberturas de 6 mm (Mendes, 2014), seguindo para o desarenador/desengordurador (remoção de gorduras e de areias por decantação). Posteriormente, o efluente é encaminhado para tratamento primário, onde o decantador primário é composto por um sistema de raspadores de fundo, sendo as lamas decantadas extraídas e enviadas por bombagem para o espessador de lamas e as águas transportadas para um tanque de equalização e homogeneização do caudal (Perdigão, 2017). A etapa seguinte, consiste num tratamento biológico, que decorre em dois reatores com zonas de condição anaeróbia, anóxica e aeróbia, de modo a garantir a remoção integrada da matéria carbonada e azotada (Catarino, 2018; Perdigão, 2017). Para assegurar uma boa remoção de sólidos e espumas no efluente final (Catarino, 2018), segue-se a etapa de decantação secundária, que ocorre em três decantadores, dois dos quais a funcionar em simultâneo, onde as lamas decantadas são parcialmente recirculadas e o excesso retirado do tanque de arejamento é enviado para o flotador (Perdigão, 2017). Os efluentes dos decantadores são conduzidos graviticamente para a filtração (Catarino, 2018). Na ETAR existem três filtros de areia e antracite, abertos, de funcionamento contínuo e lavagem automática (Catarino, 2018). Atualmente, nenhum dos filtros se encontra em funcionamento e o efluente secundário, devido ao baixo valor de sólidos suspensos, é diretamente reencaminhado para tratamento terciário.

Segundo Catarino (2018), as lamas provenientes do tratamento da fase líquida, resultantes da decantação primária e secundária, são devidamente tratadas. Após espessadas, são

encaminhadas para um digestor anaeróbio de alta carga, que trabalha em regime mesófilo (35°C), onde o biogás produzido é armazenado (Fonte, 2017).

O tratamento terciário consiste na filtração, que à data do estudo se encontrava em manutenção, seguida da desinfecção com radiação UV (Mendes, 2014), sendo adicionado a jusante da desinfecção hipoclorito de sódio (Catarino, 2018), de forma a garantir uma concentração de desinfetante residual ao efluente final e a evitar posterior recontaminação. Devido à adoção de uma política de reutilização interna do efluente final para usos no interior das instalações, designadamente para lavagens de arruamentos, equipamentos ou rega no espaço verde envolvente, apenas uma parte do caudal do efluente final é descarregado na bacia do Rio Tejo.

3.3 Carência Química de Oxigénio

A determinação da carência química de oxigénio (CQO) permite medir o a biodisponibilidade do carbono. Na determinação da CQO são utilizados oxidantes fortes que oxidam a matéria orgânica, tal como o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) ou o permanganato de potássio ($KMnO_4$) (Sinha *et al.*, 2019; Hu & Grasso, 2005). Apesar de se verificar que a matéria orgânica é maioritariamente oxidada é necessário proceder-se à adição de sulfato de prata, enquanto catalisador, para facilitar a oxidação completa (Hu & Grasso, 2005).

O método utilizado para a sua determinação está descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Greenberg *et al.*, 1985) e baseia-se numa ebulição com refluxo com duração de duas horas, na presença de uma determinada quantidade de oxidante. Os reagentes e os materiais utilizados na determinação da CQO estão mencionados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Reagentes e materiais utilizados nas determinações da CQO.

Reagentes
Ácido sulfúrico c (H_2SO_4) = 4 mol.L ⁻¹
Ácido sulfúrico com sulfato de prata
Dicromato de potássio, c ($K_2Cr_2O_7$) = 0,040 mol.L ⁻¹
Sulfato de Ferro (II) e Amónio, c [$Fe(SO_4)_2(NH_4).6H_2O$] = 0,12 mol.L ⁻¹
Ferroína
Materiais
Digestor, marca G. Vittadini, RECOD/6
Agitadores magnéticos, marca Velp Scientifica, Microstirrer
Barra magnética
Bureta
Pipetas volumétricas
Tubos de ensaio
Tubos de condensação
Condensadores de refluxo
Reguladores de ebulição
Erlenmeyers

A determinação da CQO foi realizada para todas as amostras, isto é, após o ensaio de jar-test, efetuaram-se ensaios com o efluente e diferentes concentrações de PAA e tempos de contacto, e dois ensaios em branco.

Na Figura 3.4, mostram-se duas fotografias do equipamento utilizado em estufa para efetuar a determinação da CQO.

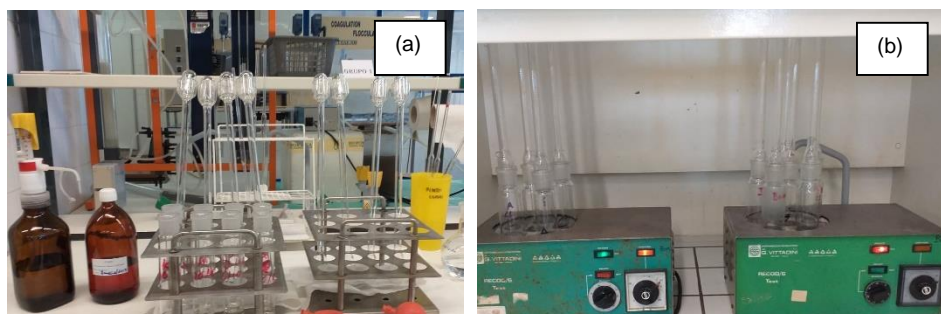


Figura 3.4. Material utilizado para a preparação da solução em ebulição. (a) preparação da solução; (b) ebulição numa placa de aquecimento.

A expressão dos resultados obtidos, foi expressa através da equação (3), tendo sido efetuado o cálculo da concentração de sulfato de ferro (II) e amónia, presente na equação (2).

$$c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} = \frac{10,0 \times 0,04 \times 6}{V} = \frac{2,4}{V} \quad (2)$$

Onde:

c - concentração (mol.L⁻¹) da solução de sulfato de ferro (II) e amónio;

V - volume (mL) de solução de sulfato de ferro (II) e amónio consumido na titulação.

A carência química de oxigénio, CQO, expressa em miligramas por litro, é determinada através da seguinte equação (3):

$$CQO \text{ (mgO}_2\text{.L}^{-1}\text{)} = \frac{8000 \times c \times (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (3)$$

Onde:

c - concentração (mol.L⁻¹) da solução de sulfato de ferro (II) e amónio;

V₀ - volume (mL) da toma para o ensaio antes da diluição (se a mesma ocorrer);

V₁ - volume (mL) da solução de sulfato de ferro (II) e amónio consumido no ensaio em branco;

V₂ - volume (mL) da solução de sulfato de ferro (II) e amónio consumido no ensaio com a amostra;

8000 - massa molar (mg.L⁻¹) de ½ de O₂

3.4 Azoto Kjeldhal

A determinação do azoto kjeldhal permite efetuar uma aproximação do azoto total presente na amostra (Monte *et al.*, 2016), medindo o azoto orgânico e o azoto amoniacal. O limite de deteção, determinado experimentalmente, para uma toma de 100 mL é de 1 mg.L⁻¹. Uma das limitações que o teste apresenta é que não permite quantificar o azoto orgânico e o azoto amoniacal isoladamente (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer *et al.*, 2003). A determinação deste parâmetro seguiu a técnica descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998). Na Tabela 3.3, mostram-se os reagentes e os materiais utilizados na realização desta determinação laboratorial.

Tabela 3.3. Reagentes e materiais utilizados nas determinações do azoto kjeldahl.

Reagentes
Ácido sulfúrico concentrado, $p = 1,84 \text{ g.mL}^{-1}$
Mistura catalisadora
Ácido clorídrico, solução titulada 0,02 N
Hidróxido de Sódio, $c (\text{NaOH}) = 300 \text{ g.L}^{-1}$
Solução de ácido bórico com indicador
Materiais
Tubos de ensaio
Reguladores de ebulição
Bureta
Aparelho de digestão com controlo de temperatura, marca Selecta, bloc digest 12
Aparelho de destilação, marca Velp Scientifica, UDK 139, semi-automatic destillation unit
Agitadores magnéticos, marca Velp Scientifica, Microstirrert
Barra magnética
Pipetas volumétrica
Erlenmeyers

Na realização da determinação do azoto kjeldahl foram realizados em paralelo dois ensaios brancos, que seguiram o mesmo modo operatório.

3.5 Sólidos Suspensos Totais

A determinação dos sólidos é essencial para avaliar a conformidade com a legislação (APHA *et al.*, 2005). É um dos parâmetros mais utilizados para avaliar a carga poluente de águas residuais urbanas e para determinar a eficiência de determinado tratamento (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer *et al.*, 2003). Os sólidos suspensos totais (SST) ficam retidos quando a AR é filtrada através de um filtro, habitualmente de fibra de vidro, com poros de dimensão nominal de 0,45 a 2 μm (Monte *et al.*, 2016). O teste dos sólidos suspensos totais mede a matéria que permanece como resíduo numa amostra após filtração da mesma, seguindo-se de uma etapa de evaporação a uma temperatura de 103 a 105 °C com uma duração de aproximadamente duas horas (Inácio, 2018). A determinação dos sólidos suspensos totais seguiu a técnica descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Clesceri, Greenberg & Eaton,

1998). Na Tabela 3.4, apresentam-se os materiais utilizados na determinação dos sólidos suspensos totais.

Tabela 3.4. Materiais utilizados na determinação dos sólidos suspensos totais.

Materiais
Cápsulas de porcelana
Filtros microfibras de vidro, marca Filter-Lab, porosidade 1,2 µm, diâmetro 47 mm, referência MFV3
Balança analítica, marca Mettler Toledo AG 204, Max 210 g, d=0,1 mg
Sistema de filtração a vácuo: bomba de vácuo, marca KNF Neuberger, tipo N035AN.18, motortype I7, IP 20 e Pmax = 4 bar g
Estufa

Uma das limitações que este teste apresenta é o facto de estar sujeito a erros consideráveis, caso não sejam tomadas as devidas precauções. Geralmente, o volume de amostra está limitado a volumes reduzidos (≤ 500 mL) devido à dificuldade de filtrar amostras com volumes superiores (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer *et al.*, 2003).

3.6 Temperatura e pH

A determinação do pH é uma das determinações mais importantes na análise de águas residuais, sendo este a forma de exprimir a concentração de H^+ na água e consequentemente a natureza ácida ou alcalina de uma água (Manahan, 1993). A escala do pH é geralmente apresentada em valores que variam entre 0 e 14. Resultados com valores inferiores a 7 indicam que a concentração hidrogeniônica é superior à hidroxilônica e que o meio é ácido. Caso se verifiquem valores superiores a 7, o meio é básico (Manahan, 1993; Sawyer *et al.*, 2003).

A temperatura influencia o pH na medida em que afeta os coeficientes de dissociação dos ácidos e a solubilidade do CO_2 . Constatando-se que, por regra, o pH diminui cerca de 0,1 unidades quando a temperatura aumenta de $20^\circ C$. O estudo e conhecimento do valor de pH é importante no tratamento de águas residuais por processos biológicos, na medida em que pode afetar o desenvolvimento dos microrganismos envolvidos (Clesceri, Greenberd & Eaton, 1998; Sawyer *et al.*, 2003).

A determinação do pH pode ser efetuada com recurso a dois tipos de métodos:

- Método colorimétrico
- Método potenciométrico

Para o ensaio optou-se pelo método potenciométrico devido à possibilidade de obtenção de um resultado mais concreto comparativamente com o método colorimétrico. O método colorimétrico apresenta variadas desvantagens sendo a principal a necessidade de utilização de soluções padrão e a coloração ser função da salinidade do meio. A determinação do pH através do método potenciométrico baseia-se numa diferença de potencial que se estabelece entre um eletrodo de

vidro e um elétron de referência, quando mergulhados na mesma solução, ser função linear do pH da função (Harris, 2001; Manahan, 1993; Radojecic & Bashkin, 1999; Sawyer *et al.*, 2003). Na Tabela 3.5, são apresentados os materiais utilizados para a leitura dos valores da temperatura e do pH.

Tabela 3.5. Material utilizado na leitura dos valores da temperatura e do pH.

Materiais
Aparelho inoLab WTW series, pH/ION 735
Aagitadores magnéticos, marca Velp Scientifica, Microstirrer
Barra magnética
Copo, capacidade 250 mL

A leitura da temperatura e do pH foi realizada para o efluente não desinfetado e para o efluente desinfetado com diferentes concentrações de PAA. A leitura foi feita através do aparelho inoLab WTW series, pH/ION 735. Inicialmente procedeu-se à homogeneização da amostra, colocando o copo com amostra e respetiva barra magnética numa placa de agitação. Posteriormente, o potenciômetro foi submerso na amostra e foi efetuada a leitura dos valores.

A Figura 3.5, mostra o equipamento utilizado para a leitura dos valores e exemplifica o procedimento para medição da temperatura e do pH.

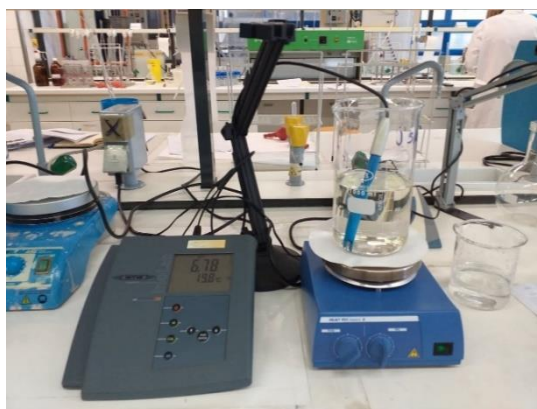


Figura 3.5. Exemplo de medição do pH e da temperatura de uma solução.

3.7 Turvação

A turvação é uma característica física da água que traduz a dificuldade de penetração da luz na água devido à presença de partículas em suspensão que interferem com a penetração da luz ao absorverem e provocarem a dispersão dos raios incidentes (Monte *et al.*, 2016). Pode ser provocada por uma grande variedade de substâncias cujas dimensões vão desde o coloidal ao grosseiro, dependendo do grau de turbulência (APHA, 1998; NP EN 27027, 1997; Sawyer *et al.*,

2003). As partículas de menores dimensões podem ser microrganismos ou partículas minerais, tais como sílica, compostos de ferro e fibras (Monte *et al.*, 2016).

Segundo APHA (1998), NP EN 27027 (1997) e Sawyer *et al.* (2003), as substâncias que provocam turvação podem ser de dois tipos:

- Substâncias inorgânicas puras: partículas de rochas, solos, areias finas, materiais calcários, argilas, etc.
- Substâncias orgânicas

A desinfecção de águas residuais processa-se com cloro ou ozono. Contudo, para que esta se verifique é necessário que haja um contacto real entre os organismos a eliminar e o agente desinfetante, o que poderá ficar comprometido caso a água apresente turvação. Podendo os microrganismos introduzirem-se no interior de partículas sólidas e não sofrerem a ação do desinfetante (APHA, 1998; NP EN 27027, 1997; Sawyer *et al.*, 2003).

Este parâmetro é habitualmente medido através do recurso a aparelhos, método instrumental, designados por turbidímetros, nefelómetros ou espectrofotómetros (Monte *et al.*, 2016). Exprimindo-se em unidades nefelométricas de turvação UNT ou NTU, em inglês (Monte *et al.*, 2016). A sua determinação em águas residuais pode ser útil no sentido de selecionar o produto químico mais eficaz e económico e para controlar a eficiência de determinado tipo de tratamento (APHA, 1998; NP EN 27027, 1997; Sawyer *et al.*, 2003).

Neste trabalho, o método utilizado para medir a turvação das amostras foi o método nefelométrico. Este método baseia-se num feixe de luz que é obrigado a tingir a suspensão numa direção que forma um ângulo reto com a posição da célula fotoelétrica do aparelho. A intensidade da luz refletida pelas partículas dispersas (efeito de Tyndall) é então registada (Clesceri, Greenberg & Eaton, 1998; Sawyer *et al.*, 2003). Os aparelhos utilizados foram o turbidímetro portátil 0-1000 NTU HANNA Fast Tracker HI98703 e 0-1000 NTU HANNA instruments HI93703.

Inicialmente colocou-se a amostra numa placa de agitação, por forma a homogeneizar a mesma. Verteu-se o volume de amostra necessário na cubeta redonda e procedeu-se à leitura do valor.

3.8 Solução diluída de ácido peracético

O ácido peracético utilizado para o ensaio foi o Peracetic Acid 15% pure da PanReac AppliChem, a ficha de dados de segurança encontra-se no Anexo I. Verificou-se a necessidade de proceder a uma diluição do PAA devido à elevada concentração a que este se encontrava. Caso não fosse efetuada os volumes a aplicar seriam muito reduzidos, dificultando o manuseamento de equipamentos em laboratório. Os reagentes e material utilizado no procedimento encontram-se na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Reagentes e materiais utilizados na preparação da solução diluída de PAA.

Reagentes
Peracetic Acid 15% pure da PanReac AppliChem
Água destilada
Materiais
Balão volumétrico, capacidade 1L
Pipeta 10 mL

Antes de se proceder à determinação do volume de PAA a dosear foi necessário calcular a concentração com a qual se iria trabalhar. Considerando o ácido peracético a 15% com uma densidade de $1,04 \text{ g.cm}^{-3}$, determinou-se através da massa molar (g.mol^{-1}) e da molaridade (mol.L^{-1}) a concentração do PAA (g.L^{-1}). A massa molar do ácido peracético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) é de $76,051 \text{ g.mol}^{-1}$, calculada através da seguinte expressão: $[(2 \times 12,011) + (4 \times 1,008) + (3 \times 15,999)]$ (Inácio, 2018). Segundo Chang & Goldsby (2013) a concentração molar ou molaridade é definida como o número de moles de soluto num litro de solução. Podendo ser traduzida através da equação (4):

$$\text{Concentração molar} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{moles de solução}} = \frac{\frac{15}{76,051}}{\frac{100}{1,04} \times 10^{-3}} = 2,05 \text{ mol.L}^{-1} \quad (4)$$

O valor da concentração de PAA foi obtido pelo produto da massa molar ($76,051 \text{ g.mol}^{-1}$) com a concentração molar ($2,05 \text{ mol.L}^{-1}$), resultando no valor de $155\,903 \text{ mg.L}^{-1}$. Para uma concentração de $155\,905 \text{ mg.L}^{-1}$ os volumes a dosear eram muito reduzidos, sendo necessário realizar uma diluição. Para tal, num balão de 1L, colocou-se 10 mL de PAA e perfez-se o restante volume com água destilada, obtendo-se uma solução de PAA com uma concentração de 1559 mg.L^{-1} . O volume necessário a adicionar de PAA pode ser determinado através da equação (5):

$$c_i \times v_i = c_f \times v_f \quad (5)$$

Onde:

c_i - concentração inicial (mg.L^{-1})

v_i - volume inicial (mL)

c_f - concentração final (mg.L^{-1})

v_f - volume final (mL)

O objetivo final foi calcular o volume inicial a dosear, utilizando a solução diluída como concentração inicial (1559 mg.L^{-1}) e a concentração final em função dos valores de concentração a dosear no respetivo copo, para um volume final de 1000 mL.

3.9 Jar-test

O ensaio jar-test consiste na observação visual ou instrumental, em diversos copos de igual volume de AR, verificando-se quais as condições ótimas de remoção de partículas coloidais, através da adição de diferentes doses de reagente, com o mesmo grau de agitação e respetivos tempos de contacto (Monte *et al.*, 2016). No caso em estudo, procedeu-se à determinação das condições ótimas do ácido peracético, através do teste a diferentes doses e tempos de contacto. Na Tabela 3.7, apresentam-se os materiais e reagentes utilizados para este ensaio laboratorial.

Tabela 3.7. Materiais e reagentes utilizados no ensaio jar-test.

Reagentes
Peracetic Acid 15% pure da PanReac AppliChem
Materiais
Proveta 1L
Copo graduado 1L
Equipamento jar-test da marca Velp Scientific, modelo FC6S (10-200 rpm)

Na Figura 3.6 observa-se o equipamento utilizado que é da marca Velp Scientific, modelo FC6S, 10-200 rpm. Este é constituído por seis pás giratórias com velocidade regulável (10-200 rpm), que permitem testar várias condições em simultâneo, independentemente da dose ou do tempo de contacto aplicado. As pás são submersas num copo graduado de 1L que contem a AR e onde, posteriormente, é adicionado o reagente.

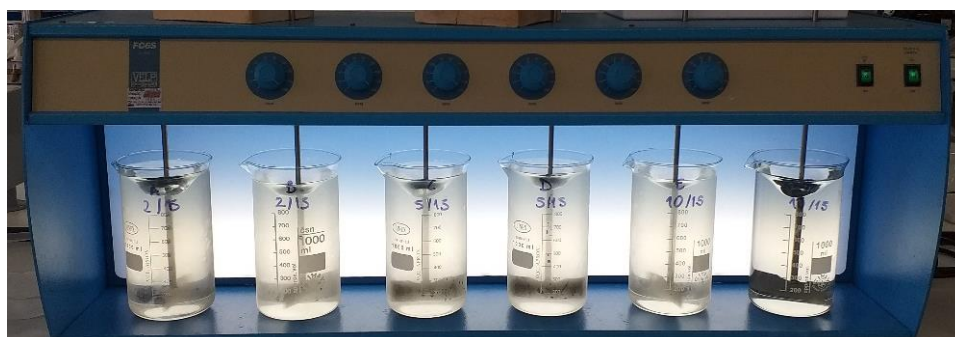


Figura 3.6. Equipamento de Jar-test.

Inicialmente retirou-se a água residual da câmara frigorífica para que esta se encontrasse à temperatura ambiente. Verteu-se um litro de amostra para uma proveta de 1 L e transferiu-se o volume para um copo graduado com a mesma capacidade. O procedimento foi repetido até que a capacidade máxima do aparelho fosse atingida, tendo sido necessário fazer outros ensaios em consequência do número de amostras. De seguida, ligou-se o aparelho, colocou-se os copos debaixo da respetiva pá e ajustou-se a velocidade de agitação (200 rpm). Por fim, adicionou-se o volume de ácido peracético, respetivo a cada condição a analisar, e cronometrou-se o tempo de contacto estipulado. Os testes foram realizados com períodos de intervalo de cinco minutos entre amostras, de forma a minimizar possíveis erros.

3.10 Determinação do PAA residual

A determinação do PAA residual é importante para a determinação da dose ótima para a desinfecção, evitando o excessivo doseamento do desinfetante e o possível aumento da CQO (Cavallini *et al.* 2013a). O procedimento foi efetuado e adaptado com base no método descrito por Henao, Turolla & Antonelli (2018) que adaptou o método da US EPA, denominado DPD – colorimetric method (method 330.5) para a determinação da concentração total de cloro. A utilização do método DPD apresenta limitações, sendo a principal o facto de as concentrações a serem utilizadas variarem, apenas, entre 0,2 e 4 mg.L⁻¹ (Inácio, 2018). Contudo, e apesar das limitações, é considerado um bom método para a determinação do PAA residual e pode ser utilizado com concentrações de 0,5 a 10 mg.L⁻¹ de PAA (Cavallini *et al.*, 2013a). Na Tabela 3.8 estão apresentados os reagentes e os materiais utilizados na determinação do PAA residual.

Tabela 3.8. Materiais e reagentes utilizados na determinação do PAA residual.

Reagentes
Iodeto de Potássio (KI) a 0,5 mol.L ⁻¹
Solução tampão fosfato pH 5,5 (0,14 mol.L ⁻¹ de Na ₂ HPO ₄ *12H ₂ O; 0,34 mol.L ⁻¹ de KH ₂ PO ₄ ; 0,0027 mol.L ⁻¹ de EDTA; 0,23 mol. L ⁻¹ de H ₂ SO ₄)
Solução tampão fosfato (24 g de hidrogenofosfato disódico anidro, 46 g de hidrogenofosfato monopotássio e 800 mg de EDTA para 1000 mL)
Solução de DPD (1,1 g de sulfato de DPD anidro, 8 mL de H ₂ SO ₄ (1:3), 200 mg de sal disódico de EDTA para 1000 mL)
Materiais
Pipeta volumétrica
Sistema de filtração a vácuo (bomba de vácuo, marca KNF Neuberger, tipo N025AN.18, motortype 17, IP 20 e Pmax = 4 bar g)
Aagitadores magnéticos, marca Velp Scientifica, Microstirrer
Barra magnética
Espectrofotómetro, Camspec, M501 single beam UV/Vis
Copo graduado, 250 mL

O procedimento teve início com a filtração de aproximadamente 100 mL de amostra, com o objetivo de remover os sólidos suspensos totais que pudessem interferir na leitura realizada no espectrofotómetro. Num copo graduado de 250 mL, adicionaram-se os seguintes reagentes e respetivas quantidades:

- 2 mL de iodeto de potássio (KI);
- 5 mL de solução tampão fosfato
- 5 mL de solução DPD.

Posteriormente, adicionou-se os 100 mL de amostra filtrada à solução anteriormente mencionada e procedeu-se à agitação da mesma. Após 10 segundos da sua adição, efetuou-se a leitura da intensidade da cor num espectrofotómetro a 530 nm. De notar que na realização deste processo foi necessário ter em consideração o tempo de contacto do PAA estipulado. Na tentativa de

redução do erro laboratorial, efetuou-se a leitura do PAA residual no espectrofotómetro, desde o momento em que a amostra saiu do ensaio jar-test, num intervalo de tempo inferior a 2 minutos.

É necessário referir que foi efetuada uma alteração ao procedimento proposto por Henao, Turolla & Antonelli (2018), mais concretamente a substituição do sal por uma solução de DPD.

Antes de se proceder à leitura das amostras, realizou-se uma curva de calibração, utilizando as seguintes doses de PAA: 0,2; 0,5; 1; 2; 5; 10; 15; 20 mg.L⁻¹. O modo operativo foi semelhante ao anteriormente exposto, tendo sido adicionado 2 mL de iodeto de potássio (KI), 5 mL de solução tampão fosfato, 5 mL de solução DPD e os respetivos volumes de ácido peracético em cada ensaio.

3.11 Microbiologia

A escolha de um agente desinfetante encontra-se dependente da sua eficiência e para tal foram realizados testes microbiológicos. As análises efetuadas permitiram a obtenção do número mais provável de coliformes totais e fecais por 100 mL de amostra. A sua determinação é de extrema importância para a avaliação do sistema de desinfecção a implementar e para conhecimento do grau de contaminação das ART descarregadas no meio recetor (Perdigão, 2017). As amostras após desinfecção com as diferentes concentrações de PAA, acompanhadas por uma amostra de ART não desinfetada (amostra de controlo) foram encaminhadas para um laboratório certificado externo. No decorrer do ensaio jar-test e após se adicionar as concentrações pretendidas no tempo de contacto estipulado, armazenaram-se as amostras em frascos esterilizados fornecidos pelo laboratório. Os frascos foram previamente identificados e continham tiosulfato, não tendo sido necessário neutralizar o PAA. Posteriormente foram cheios com as diferentes amostras e enviados para a realização das análises. Os parâmetros analisados, permitiram considerar possíveis finalidades para a ART após desinfecção com ácido peracético, sendo estas:

1. Reutilização de ART após desinfecção com PAA;
2. Descarga da ART após desinfecção com PAA.

A reutilização de ART após desinfecção com PAA poderia ser uma das soluções equacionadas. No entanto, a análise apenas nos fornece dados relativos aos coliformes fecais e de acordo com o D.L. n.º 236/98 de 1 de agosto (Anexo XVI) e a NP 4434:2005, referentes à qualidade de águas destinadas à rega e à reutilização de ARUT na rega, os parâmetros a ser avaliados são os coliformes fecais e os ovos de parasitas intestinais/entéricos. O D.L. 119/2019, de 21 de agosto, passou a estabelecer o regime jurídico de produção de água para reutilização. Este documento legal considera a determinação de *E. coli* em substituição dos coliformes fecais. No entanto, manteve a avaliação do parâmetro de ovos de parasitas intestinais.

Após analisada a possibilidade de reutilização da ART, outra solução, seria a descarga desta no meio recetor. Para que tal fosse possível, teria de ser efetuado um estudo e verificado através

de análises microbiológicas (coliformes totais e coliformes fecais) e de bioensaios, o impacto que esta iria provocar. A análise dos resultados pode ser inviável devido à falta de legislação referente a parâmetros microbiológicos de uma descarga de água residual tratada. Deste modo, assumiu-se como valores limite, devido à sensibilidade que estes meios apresentam, os mesmos referentes à qualidade das águas residuais balneares. A legislação aplicável, referente à qualidade das águas balneares, pode ser consultada no D.L. n.º 236/98 de 1 de agosto (Anexo XV). Foi efetuada uma abordagem conservativa, uma vez que não se teve em consideração nenhum fator de diluição no meio recetor, assegurando um menor risco, aquando da descarga do efluente desinfetado com PAA no meio recetor (Inácio, 2018). A comparação dos valores relativos às reduções de microrganismos, após desinfecção com PAA, pode ser efetuada com recurso à equação (6):

$$R = \frac{N_0}{N} \quad (6)$$

Onde:

R - redução (unidade logarítmica);

N_0 - quantidade de microrganismos antes da desinfecção (NPM/100 mL);

N - quantidade de microrganismos depois da desinfecção (NMP/100 mL).

Caso se pretenda que a redução seja expressa em percentagem, deverá utilizar-se a equação (7):

$$R = \frac{N_0 - N}{N} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

R - redução (unidade %);

N_0 - quantidade de microrganismos antes da desinfecção (NPM/100 mL);

N - quantidade de microrganismos depois da desinfecção (NMP/100 mL).

Os valores de redução logarítmica, em número de log, que serão utilizados para avaliar a eficiência da desinfecção através dos gráficos Ct (mg.min.L⁻¹), foram calculados através da equação (8):

$$R = (1 - 10^{-L}) \times 100 \quad (8)$$

Onde:

R - redução (unidade %);

L - número de log

3.12 Bioensaio com *Daphnia magna*

Nos últimos anos, o risco ecotoxicológico tem recebido maior atenção por parte da indústria e das agências reguladoras (Khan *et al.*, 2019). Para este caso de estudo e de modo a avaliar a toxicidade do PAA optou-se por realizar o bioensaio/teste ecotoxicológico com *Daphnia magna*. As populações de *D. magna* em ecossistemas superficiais são importantes para manter o seu equilíbrio ecológico (Serra *et al.*, 2019). De acordo com Auroco *et al.* (2005) e Villarroel *et al.* (2003) estes organismos são dos mais utilizados em bioensaios, enquanto representantes dos invertebrados aquáticos, devido a apresentarem um ciclo de vida relativamente curto, uma elevada taxa reprodutiva, necessidade de pequenos espaços para sobreviver, facilidade de adaptação a condições laboratoriais, facilidade de manuseamento e uma ampla sensibilidade a uma grande variedade de produtos químicos e de contaminantes que frequentemente são descarregados em meios aquáticos.

Apresentam como vantagens o facto de serem de simples manuseamento, temporalmente rápidos, reproduzíveis e de baixo custo. A maior vantagem dos microbiotestes comparativamente com os métodos tradicionais é a inclusão dos organismos teste nos kits de forma inativa ou imobilizados e o fácil manuseamento com materiais de um laboratório convencional, eliminando a necessidade de manter uma cultura contínua do organismo e tornando o método bastante prático e acessível em termos de custos.

Os testes seleccionados estão em concordância com os protocolos para testes regulatórios com *D. magna* redigidos por organizações internacionais (e.g. OCDE e a ISO). Para a realização do ensaio foi utilizado o microbioteste Daphtoxkit F magna, um bioensaio padronizado que utiliza espécies como a *D. magna* e a *Ceriodaphnia dubia*. Os Daphtoxkit contêm todo o material necessário, incluindo os organismos, para a realização de seis testes de toxicidade aguda com os crustáceos de água doce, *D. magna*, e permitem avaliar a toxicidade de químicos em ambientes aquáticos. Os organismos teste são incluídos nos kits através de ovos inativos (ephippia), que quando colocados em condições ambientais específicas desenvolvem-se em 72 horas, podendo ser imediatamente utilizados (EBPI, 2019; SOP, 2019). São ensaios de 48 horas onde são avaliados parâmetros tais como a imobilidade ou a mortalidade dos organismos teste e que permitem calcular o CL₅₀ ou CE₅₀ (EBPI, 2019). De acordo com a OCDE (2004) e no contexto desta diretriz devem ser utilizadas as seguintes definições:

- **CE₅₀**: concentração estimada que imobiliza 50 por cento das dáfrias dentro do período de tempo estipulado;
- **Imobilização**: organismos que não consigam nadar no decorrer de 15 segundos, após ligeira agitação do teste, considerando-se a imobilização mesmo que consiga mover as antenas.

Na determinação da CE₅₀, os bioensaios são realizados num período de 48 horas numa placa com múltiplos espaços. A imobilização dos organismos é registada ao fim de 24 e 48 horas e os resultados são comparados com os valores de controlo (OCDE, 2004). Para realizar o ensaio, para além do material fornecido, é necessário utilizar uma incubadora ou estar numa sala com

temperatura controlada (20-25 °C) e uma pequena mesa de luz ou um microscópio de dissecação (SOP, 2019). Na Figura 3.7 (a) e (b) observa-se a placa, fornecida no kit com 30 poços, devidamente identificada com as condições a testar. A Figura 3.7 (c) e (d) apresenta a preparação das dáfrias para o ensaio.

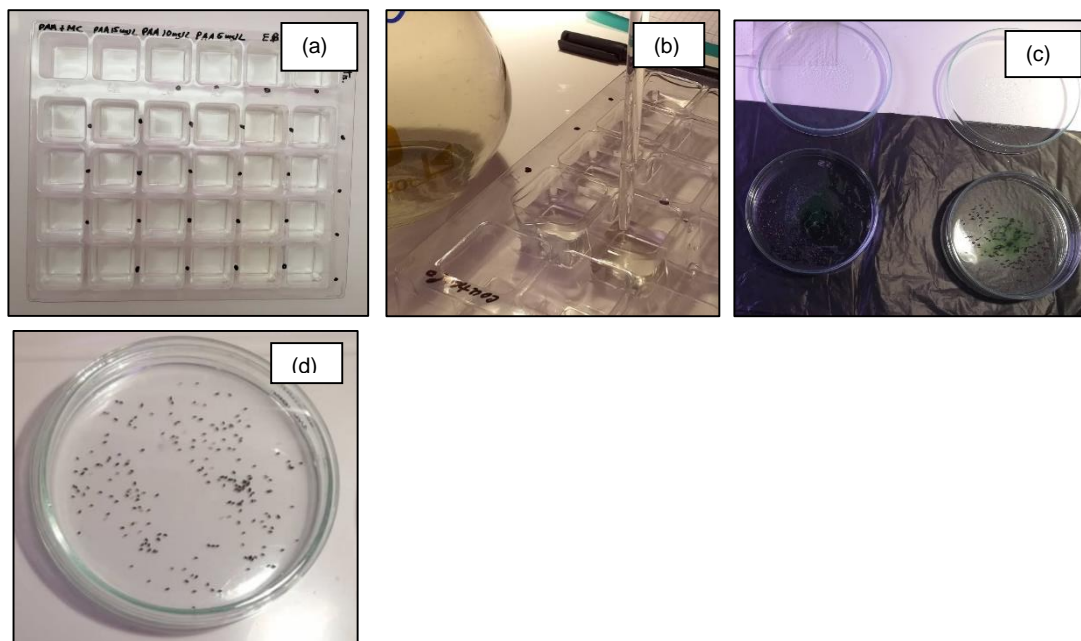


Figura 3.7. Fotografias captadas durante o bioensaio. (a) e (b) material utilizado; (c) e (d) processo de incubação e de recolha de dáfrias.

O bioensaio foi realizado em laboratório e em condições controladas. Foram realizados dois testes, nomeadamente, um teste de referência e um teste com efluente tratado antes e após desinfecção com PAA. O procedimento foi efetuado de acordo com as recomendações da OCDE (2004), que prevê que o teste às concentrações deva ser realizado usando 20 dáfrias, preferencialmente divididas em quatro grupos de cinco, com o mesmo número no controlo. O procedimento detalhado pode ser consultado no DAPHTOXKIT F MAGNA, Crustacean Toxicity Screening Test for Freshwater, Standard Operacional procedure. A primeira etapa consistiu na preparação do meio de cultura (solução Standard freshwater) e da solução diluída de PAA (concentração de 1559 mg.L⁻¹), que foram necessários para o procedimento.

O teste de referência permitiu conferir a viabilidade dos resultados, através da avaliação dos organismos teste. Neste procedimento foi utilizado dicromato de potássio como substância de referência para obter uma faixa de sensibilidade. As condições de incubação dos ovos foram as seguintes: intensidade luminosa de 6500 lux – ideal 6000 lux – e temperatura de 22,5 ± 2 °C. O teste de referência seguiu o seguinte modo operativo:

1. Incubação e eclosão dos ovos - ephippia - (temperatura de 22,5 °C e intensidade luminosa entre 6400 e 6700 lux);
2. Distribuição das amostras de dicromato de potássio (concentrações: 0,32; 0,56; 1; 1,8 e 3,2 mg.L⁻¹) e de controlo por cada poço da placa (fornecida no kit);

3. Distribuição de *D. magna* por cada poço da placa;
4. Observação da mortalidade e imobilidade ao final de 24h e 48h e respetivo cálculo do CE_{50} .

O teste com efluente tratado antes e após desinfecção com PAA foi efetuado de acordo com o modo operativo anteriormente descrito. As condições de incubação dos ovos para este teste foram as seguintes: intensidade luminosa de 6500 lux – ideal 6000 lux – e temperatura de 25 ± 2 °C. É de notar que a temperatura deveria ter sido a mesma que a referida no teste de referência. As condições estudadas foram as seguintes:

- Efluente (proveniente de jusante do tratamento secundário da ETAR X);
- Efluente + 5 mg.L⁻¹ PAA;
- Efluente + 10 mg.L⁻¹ PAA;
- Efluente + 15 mg.L⁻¹ PAA;
- 2 controlos que continham meio de cultura (Standard freshwater);
- Meio de cultura + 15 mg.L⁻¹ PAA (avaliação da toxicidade do PAA na ausência do efluente).

A determinação da CE_{50} para as condições, anteriormente descritas, foi realizada do mesmo modo que no teste de referência. Contudo existiu uma ligeira variação da temperatura de incubação dos ovos (variação de 22,5 °C para 25 °C) e a substituição das amostras de dicromato de potássio pelas condições a testar. Segundo a OCDE (2014) caso a imobilização exceda 10% no final do teste, deve ser realizado um estudo completo e analisado e registado qualquer comportamento anormal observado.

3.13 Avaliação de Risco

A avaliação de risco do PAA teve como principal objetivo avaliar potenciais riscos associados à utilização de ácido peracético (PAA) na desinfecção de ART. Antonelli *et al.* (2013) referem a necessidade de anteceder possíveis efeitos ecotoxicológicos, diretos e indiretos, no meio recetor aquando da utilização de PAA. O risco associado ao doseamento de PAA foi determinado com base no rácio entre os valores das concentrações previstas no ambiente (PEC, i.e. *predicted environmental concentrations*) e os valores considerados seguros para os organismos no meio aquático recetor (PNEC, i.e. *predict no effect concentration*).

O método utilizado para quantificar os dois PNECs (*first tier* e *second tier*) foi baseado em valores de toxicidade disponíveis na literatura, conforme detalhada em Inácio (2018), em que:

- **First tier PNEC:** tem por base os valores de toxicidade de espécies padrão;
- **Second tier PNEC:** tem por base o valor de HC₅ (*hazardous concentration* para 5% das espécies) do grupo taxonómico considerado.

Para o cálculo do *first tier* PNEC, o autor considerou os valores de toxicidade de espécies padrão, nomeadamente *Vibrio fischeri* (bactérias), *Raphidocelis subcapitata* (alga, representante dos produtores primários), *Daphnia magna* (crustáceos), *Oncorhynchus mykiss* (peixes) e um fator de avaliação (AF) de 100 para os peixes e crustáceos, de 10 para as algas e de 3 para as bactérias. O *second tier* PNEC foi realizado para os grupos que apresentavam maior sensibilidade (menor valor de *first tier* PNEC) e que, de acordo com Rico *et al.* (2011), tivessem valores de toxicidade disponíveis para pelo menos 5 espécies diferentes. Na base destes critérios, isto verificou-se para o grupo taxonómico dos crustáceos e dos peixes. Para o cálculo do *second tier* PNEC, Inácio (2018), teve por base o valor de HC₅, obtido para cada grupo através dos gráficos SSD (*Species Sensitivity Distribution*) - onde foi considerada a espécie padrão e outras espécies pertencentes ao respetivo grupo taxonómico - e um fator de avaliação (AF) de 5.

A avaliação do risco atual que a descarga do efluente tratado e desinfetado com PAA teria sobre a biota aquática foi estimada com base nos valores das concentrações previstas no ambiente. Para o cálculo do PEC, teve-se em consideração as concentrações de PAA com eficácia superior, o caudal médio diário da ETAR em estudo e considerou-se o caudal médio do Rio Tejo. O caudal considerado corresponde aos caudais médios diários, fornecidos pelo SNIRH (Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos, 2018) citado por Inácio (2018), relativos aos caudais médios diários registados na estação de Almourol e através do caudal apresentado pelo ICNF (Instituto da Conservação da Natureza e Florestas, 2019).

A concentração residual de PAA considerada no Rio Tejo, aquando da descarga do efluente no meio recetor, foi calculada através de um coeficiente de diluição, equação (9). Os valores de PAA residual referentes a cada concentração testada, 5, 10 e 15 mg.L⁻¹, são apresentados no capítulo (4.3.3).

$$F_D = \frac{Q_{rio}}{Q_{efluente}} \quad (9)$$

Onde:

F_D – fator de diluição;

Q_{rio} – caudal do Rio Tejo no local mais próximo da descarga ($m^3.s^{-1}$);

$Q_{efluente}$ - caudal do efluente ($m^3.s^{-1}$).

Para o cálculo da PEC no Rio Tejo, aplicou-se a equação (10):

$$[PEC_{rio}] = \frac{[PAA_{residual}]}{F_D} \quad (10)$$

Onde:

$[PEC_{rio}]$ - concentração prevista no ambiente ($mg.L^{-1}$);

$[PAA_{residual}]$ - concentração residual de PAA após desinfecção ($mg.L^{-1}$);

F_D - fator de diluição.

Elaborou-se uma tabela de risco do PAA com os valores referentes ao *first tier* PNEC e ao *second tier* PNEC para os grupos taxonómicos considerados (crustáceos e peixes). Nesta tabela confrontaram-se os valores de PNEC com os de PEC, através do rácio de PEC/PNEC. Caso o valor obtido para o risco seja superior a “1” considera-se que existe risco, uma vez que a concentração prevista é superior à considerada como segura para os grupos. No caso do valor obtido ser inferior a “1” considera-se que não há risco porque a concentração prevista é inferior à concentração considerada segura. Ou seja, quanto maior for o valor obtido, maior é o risco associado.

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização das amostras de água residual tratada (ART) não desinfetadas

As amostras da água residual tratada, recolhidas na ETAR X, provêm de jusante do tratamento secundário (decantador secundário), uma vez que os filtros não se encontravam em funcionamento. Para uma correta caracterização da ART não desinfetada foram determinados os seguintes parâmetros: pH, temperatura, turvação, sólidos totais, sólidos suspensos totais, CQO, azoto kjeldahl, azoto amoniacal, nitratos, nitritos, coliformes totais e coliformes fecais.

Na Tabela 4.1, apresentam-se as características da amostra de ART não desinfetada.

Tabela 4.1. Características da água residual tratada não desinfetada.

Parâmetros	Valor
pH	7,05
Temperatura (°C)	19
Turvação (NTU)	1,06
ST (mg/L)	128,5
SST (mg/L)	28
CQO (mg O ₂ /L)	33,39
Azoto Kjeldahl (mg/L)	17,4 ± 0,2
Azoto amoniacal	17 ± 1
Nitritos	0,07 ± 0,03
Nitratos	1 ± 9
Coliformes Totais (NMP/100 mL)	1,1 × 10 ⁴
Coliformes Fecais (NMP/100 mL)	2,4 × 10 ³

4.2 Ensaio Jar-test: doses e tempos de contacto

A realização dos ensaios jar-test teve como objetivo a determinação das condições mais favoráveis de desinfecção, isto é, a concentração de PAA e o tempo de contacto mais baixo, que permitisse o cumprimento dos requisitos referentes aos parâmetros analisados. As doses de PAA aplicadas às amostras foram selecionadas com base em valores de referência de literatura consultada. As condições analisadas apresentam concentrações de 2 a 20 mg.L⁻¹ e tempos de contacto de 5 a 20 minutos, que de acordo com Inácio (2018) são condições que não comprometem o rácio custo/eficácia e que são plausíveis de ser testadas de modo a respeitar os valores limite considerados. Na Tabela 4.2, encontram-se as doses e os respetivos tempos de contacto que foram alvo de estudo.

Tabela 4.2. Doses e tempos de contacto testados.

Identificação do Frasco	Dose de PAA (mg/L)	Tempo de contacto (min.)
A	2	15
B*	2	15
C	5	15
D*	5	15
E	10	15
F*	10	15
G	15	15
H*	15	15
I	5	20
J*	5	20
K	10	20
L*	10	20
M	20	10
N*	20	10
O	15	10
P*	15	10
Q	20	5
R*	20	5
S	0	0
T	0	0

*Repetições das condições analisadas

As condições foram analisadas em duplicado para que o erro fosse minimizado. Os frascos foram previamente identificados por ordem alfabética e posteriormente submetidos, alternadamente, ao ensaio jar-test devido à existência de apenas seis espaços por equipamento.

4.3 Caracterização da água residual tratada após a desinfecção com PAA

4.3.1 Caracterização físico-química

Após realizado o ensaio jar-test foi elaborada uma caracterização físico-química para cada condição presente na tabela 4.2 (capítulo 4.2). Onde foram analisados os parâmetros que permitem avaliar as principais alterações físico-químicas inerentes à utilização do PAA e efetuar a escolha das condições ótimas, tendo em consideração a avaliação microbiológica.

I. Carência Química de Oxigênio (CQO)

De acordo com a estequiometria relativa à decomposição do PAA, por cada 5 mg.L⁻¹ de PAA era de esperar que se formassem 13 mg.L⁻¹ de ácido acético, resultando num aumento de 14 mg.L⁻¹ da CQO (Kitis, 2004). Na Tabela 4.3 mostram-se os valores da CQO obtidos para cada condição estudada e as respetivas variações em função do valor inicial da CQO (efluente não desinfetado).

Tabela 4.3. CQO inicial e final e respetiva variação teórica e real.

Identificação	Dose PAA (mg/L)	Tempo de contacto (minutos)	CQO inicial ¹ (mgO ₂ /L)	CQO final ² (mg O ₂ /L)	Δ teórico ³ (mg O ₂ /L)	Δ real (mg O ₂ /L)
A	2	15	33,39	17,61	6	-15,78
B	2	15		26,42	6	-6,97
C	5	15		ND	14	ND
D	5	15		44,04	14	10,65
E	10	15		52,84	28	19,45
F	10	15		44,04	28	10,65
G	15	15		44,04	42	10,65
H	15	15		44,04	42	10,65
I	5	20		44,04	14	10,65
J	5	20		26,42	14	-6,97
K	10	20		167,34	28	133,95
L	10	20		52,84	28	19,45
M	20	10		52,84	56	19,45
N	20	10		61,65	56	28,26
O	15	10		52,84	42	19,45
P	15	10		52,84	42	19,45
Q	20	5		61,65	56	28,26
R	20	5		52,84	56	19,45
S (Branco)	0	0		0	-	-
T (Branco)	0	0		0	-	-

¹CQO inicial - CQO do efluente não desinfetado; ²CQO final- CQO do efluente após desinfecção; ³Δ teórico - determinado segundo kitis (2004); ND – Não Determinado.

Através da análise da Tabela 4.3 verifica-se que o aumento da CQO (Δ real) não foi o esperado para cada condição. No entanto, os valores da CQO final foram, na maioria das condições superiores aos valores da CQO inicial. Com exceção da condição 2 mg.L⁻¹ e 15 minutos e de uma das amostras para a condição 5 mg.L⁻¹ e 20 minutos, onde se observou o decréscimo do valor da CQO. Uma das hipóteses para a diferença entre os valores esperados e reais pode ser explicada pela presença de resíduos de peróxido de hidrogénio e do próprio perácido, que tendem a reagir com o ião dicromato, oxidante utilizado na determinação da CQO (Lee *et al.*, 2011; Luukkonen *et al.*, 2014; Talinli & Anderson, 1992). A composição do PAA utilizado também pode interferir nos resultados obtidos devido ao rácio entre o PAA e o ácido acético (Luukkonen *et al.*, 2014). De acordo com a literatura consultada, a utilização de PAA faz aumentar a CQO (Lefevre *et al.*, 1992; Lazarova *et al.*, 1998; Kitis, 2004; Luna-Pabello *et al.*, 2009; Cavallini *et al.*, 2013b), o que corrobora com a maioria dos resultados obtidos. Os desinfetantes ao atuarem como agentes oxidantes podem aumentar o valor da CQO através de reações que tornam os

compostos orgânicos mais resistentes em compostos mais biodegradáveis (Wagner *et al.*, 2002). No caso de estudo de Baldry *et al.* (1995) quando foram aplicadas doses inferiores a 6 mg.L⁻¹ verificou-se um decréscimo da CQO de aproximadamente 7,5 mg.L⁻¹, podendo esta diminuição ser explicada pela oxidação da matéria orgânica (Luukkonen & Pehkonen, 2017). Inácio (2018) verificou, para as mesmas condições, que os valores da CQO final foram, para a maioria das condições, superiores aos valores da CQO inicial e um decréscimo da CQO nas seguintes condições: 2 mg.L⁻¹ e 15 minutos; 5 mg.L⁻¹ e 20 minutos; 15 mg.L⁻¹ e 10 minutos.

Segundo o Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de junho, o limite de descarga da CQO é de 125 mg.L⁻¹, inviabilizando a utilização de uma das amostras da condição de 10 mg.L⁻¹ em 20 minutos. Contudo, na repetição desta amostra o valor manteve-se dentro do esperado, não ultrapassando o valor limite. É de notar que não se verifica um aumento significativo da CQO na maioria das condições estudadas, sendo a mais evidente, a condição mencionada anteriormente e que possivelmente representou um erro associado. No caso do estudo de Inácio (2018) observou-se que quatro das condições, após o doseamento de PAA, ultrapassavam o limite de descarga, o que inviabilizava a sua escolha, nomeadamente: 5 mg.L⁻¹ e 20 minutos; 15 mg.L⁻¹ e 15 minutos; 20 mg.L⁻¹ e 10 minutos; 20 mg.L⁻¹ e 5 minutos.

II. pH

A utilização de PAA enquanto desinfetante pressupõe que se verifique um decréscimo do pH, uma vez que este se decompõe em ácido acético (Hey *et al.*, 2012; Luukkonen *et al.*, 2014). De acordo com Luukkonen *et al.* (2014), esta diminuição pode ser expressa através da equação (11):

$$\Delta pH \text{ teórico} = -0,33 \times \text{Dose de PAA (mg.L}^{-1}\text{)} \quad (11)$$

Na Tabela 4.4, apresentam-se os resultados obtidos para o pH inicial, final e a respetiva variação teórica e real.

Tabela 4.4. pH inicial e final e respetiva variação teórica e real.

Dose PAA (mg/L)	Tempo de contacto (minutos)	pH inicial ¹	pH final ²	Δ teórico ³	Δ real
2	15	7,05	7,00	-0,07	-0,05
5	15		6,83	-0,17	-0,22
10	15		6,73	-0,33	-0,32
15	15		6,50	-0,50	-0,55
5	20		6,97	-0,07	-0,08
10	20		6,87	-0,17	-0,18
15	10		6,75	-0,33	-0,30
20	10		6,36	-0,50	-0,69
20	5		6,35	-0,50	-0,70

¹pH inicial - pH do efluente não desinfetado; ²pH final - pH do efluente após desinfecção;

³ Δ teórico - determinado segundo Luukkonen *et al.* (2014).

Como se observa na Tabela 4.4 o valor de pH diminui com o aumento da concentração de PAA, verificando-se que a diminuição de pH esperada (Δ teórica) foi semelhante à diminuição do pH real. Segundo Kitis (2004) e Luukkonen *et al.* (2014), os resultados obtidos são coerentes, uma vez que a utilização de PAA leva a uma descida do pH. Na Figura 4.1 observa-se a variação do pH final de acordo com a condição aplicada.

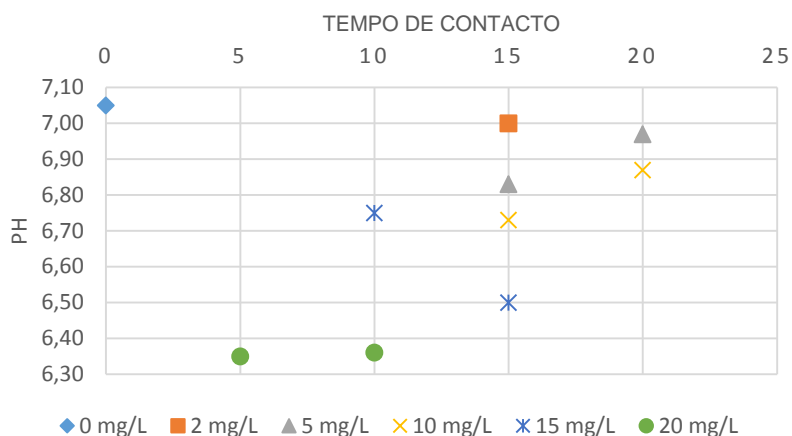


Figura 4.1. Variação do pH final após doseamento de PAA.

De acordo com a Figura 4.1, a descida de pH é tanto maior quanto maior é a concentração de PAA aplicada. Tal como seria de esperar, a menor descida foi observada para a concentração de 2 mg.L⁻¹ e a maior para a de 20 mg.L⁻¹. No entanto, as variações obtidas (entre -0,05 e -0,70) não foram consideradas significativas. É de salientar que o estudo da variação de pH é de extrema importância para algumas indústrias, podendo influenciar a viabilidade de determinados processos. Inácio (2018) verificou a diminuição do pH, para as mesmas condições após desinfecção com PAA, o que corrobora com os resultados obtidos. O autor verificou que quando adicionadas as doses de 15 e 20 mg.L⁻¹, a diminuição do pH não era significativa, isto é, entre -0,17 e 0,62.

O Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, para a qualidade de águas balneares (Anexo XV) prevê que o pH, apresente um VMA entre 6 e 9, e para a qualidade das águas destinadas à rega (Anexo XVI), VMR entre 6,5 e 8,4 e um VMA entre 4,5 e 9,0. A Tabela 4.5, apresenta uma análise das possibilidades de descarga ou de reutilização consoante a dosagem de PAA aplicada e pH final obtido.

Tabela 4.5. Análise das possibilidades de utilização do efluente após desinfecção para cada condição.

Dose PAA (mg/L)	Tempo de contacto (minutos)	pH final ¹	D.L. n.º 236/98 (Anexo XV)	D.L. n.º 236/98 (Anexo XVI)	
			VMA	VMR	VMA
2	15	7,00	✓	✓	✓
5	15	6,83	✓	✓	✓
10	15	6,73	✓	✓	✓
15	15	6,50	✓	✓	✓
5	20	6,97	✓	✓	✓
10	20	6,87	✓	✓	✓
15	10	6,75	✓	✓	✓
20	10	6,36	✓	x	✓
20	5	6,35	✓	x	✓

¹pH final - pH do efluente após desinfecção.

Da análise da Tabela 4.5, concluiu-se que independentemente da concentração aplicada, o efluente final desinfetado cumpre os valores estipulados em Decreto-Lei. Contudo, com o aumento da concentração, mais concretamente com 20 mg.L⁻¹, é perceptível que começam a existir limitações quanto à reutilização ART para rega, que, apesar de cumprir o VMA, não cumpre o VMR.

No anexo I - B do D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto, os valores de pH variam consoante o fim a que o efluente tratado se destina. Caso o efluente se destine a suporte de ecossistemas o valor deve ser determinado caso a caso em função do estado ecológico e respetivos parâmetros de suporte. Se o uso for para fins recreativos, de enquadramento paisagístico, lavagem de ruas, combate a incêndios, autoclismos ou lavagem de veículos, o valor de pH varia entre 6,0 e 9,0. Os valores de pH obtidos permitem a reutilização do efluente tratado e desinfetado para estes fins. É de notar que a utilização do efluente para estes fins requer a análise de outros parâmetros, nomeadamente: CBO₅, turvação, azoto amoniacal, P_{total} e *E. coli*. Caso o efluente fosse utilizado como água de arrefecimento e de acordo com a legislação aplicada – pH de 6,5 a 9,0 – as condições de 20 mg.L⁻¹ e 5 minutos e de 20 mg.L⁻¹ e 10 minutos, não poderiam ser utilizadas, devido ao risco de crescimento bacteriano.

4.3.2 Caracterização microbiológica

A avaliação da eficiência de um desinfetante é de extrema importância quando da sua escolha para a desinfecção de águas residuais urbanas. De modo a estudar-se a eficiência do PAA foram realizadas determinações microbiológicas. A análise dos resultados permitiu elaborar uma avaliação mais detalhada sobre possíveis destinos finais para a ART após desinfecção com PAA. A primeira possibilidade a ser considerada foi a reutilização da ART após desinfecção com PAA.

A Tabela 4.6 apresenta os valores obtidos para os coliformes fecais através das análises microbiológicas realizadas para as condições testadas.

Tabela 4.6. Valor de coliformes fecais de acordo com dose e tempo de contacto aplicado.

Identificação	Dose de PAA (mg/L)	Tempo de contacto (min.)	Coliformes Fecais (NMP/100 mL)
A	2	15	$2,0 \times 10^3$
B	2	15	$1,2 \times 10^2$
C	5	15	<1
D	5	15	6
E	10	15	<1
F	10	15	<1
G	15	15	<1
H	15	15	<1
I	5	20	<1
J	5	20	<1
K	10	20	<1
L	10	20	<1
M	20	10	2
N	20	10	<1
O	15	10	<1
P	15	10	<1
Q	20	5	<1
R	20	5	<1

De acordo com a NP 4434:2005, referente à reutilização de ARUT, as classes são atribuídas consoante o valor de coliformes fecais de cada uma das amostras. Na Figura 4.2, mostra-se a distribuição das amostras (de A a R) de acordo com a classe (A a D).

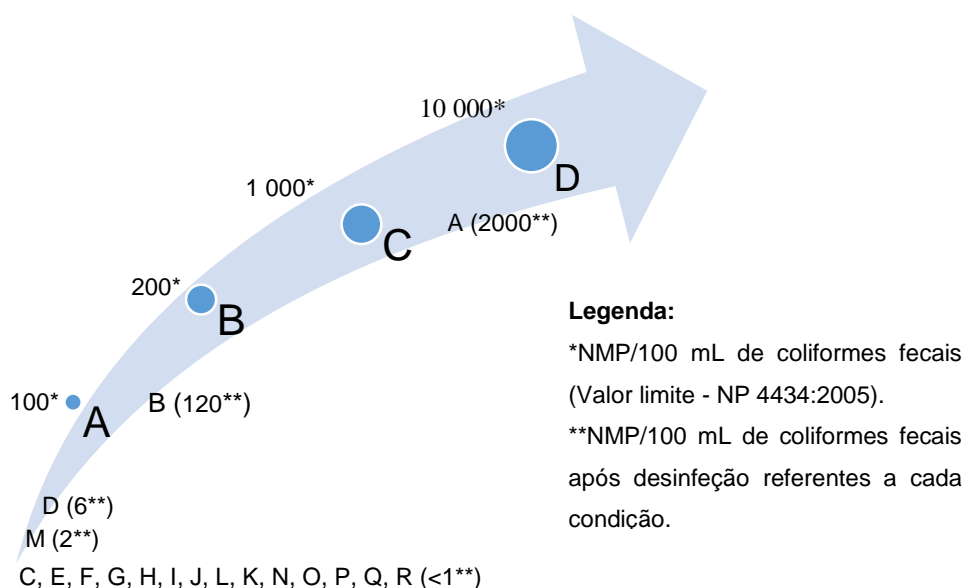


Figura 4.2. Representação da distribuição das amostras por cada classe da NP 4434:2005.

Segundo as classes atribuídas pela NP 4434:2005, das condições testadas, 16 correspondem à classe A, uma à classe B e uma à classe D. Todas as condições apresentam valores inferiores a 10 000 NMP/100 mL de coliformes fecais e que de acordo com a norma, são viáveis de reutilizar. As condições A e B, apesar de apresentarem a mesma concentração e tempo de contacto (2 mg.L⁻¹ e 15 minutos) pertencem a classes diferentes, D e B, respetivamente. Deste modo é recomendável que seja efetuado um novo ensaio ou que esta condição seja apenas utilizada caso a reutilização se enquadre na classe D. No estudo de Inácio (2018) a condição de 2 mg.L⁻¹ e 15 minutos não apresentou o valor mínimo de 10 000 NMP/100 mL, o que inviabiliza a sua utilização numa ART que seja para reutilização. As 16 condições que correspondem à classe A apresentam as seguintes concentrações e tempos de contacto: 5 mg.L⁻¹ e 15 min; 10 mg.L⁻¹ e 15 min; 15 mg.L⁻¹ e 15 min; 5 mg.L⁻¹ e 20 min; 10 mg.L⁻¹ e 20 min; 20 mg.L⁻¹ e 10 min; 15 mg.L⁻¹ e 10 min e 20 mg.L⁻¹ e 5 min. Em suma, a maioria das condições testadas dá origem a um efluente tratado de classe A (culturas hortícolas para consumo cru). É de notar, que para uma correta avaliação e de acordo com a NP 4434:2005 teriam de ser efetuadas também análises para quantificar os ovos de parasitas entéricos presentes nas amostras.

A recolha do efluente e as análises foram realizadas antes da entrada em vigor do o D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto. A legislação, anteriormente aplicada, requeria a quantificação de coliformes fecais, enquanto que a nova refere a contabilização de *E. coli*. No entanto, e de acordo com Sato *et al.* (2008), a *E. coli* é uma bactéria predominante no grupo dos coliformes fecais e

que dependendo de várias condições pode representar valores superiores a 84% do total deste grupo.

Segundo a nova legislação (D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto), e no pressuposto que os valores de coliformes fecais são equivalentes aos de *E. coli*, os resultados demonstraram que das 18 condições testadas, 16 pertencem à classe A, uma à C e uma à D. Para se proceder a uma classificação correta, teriam de ser efetuadas análises para determinar a CBO₅, os SST, a turvação, os ovos de parasitas intestinais, o azoto amoniacal, o azoto total e o fósforo total.

Numa segunda fase, estudou-se a possibilidade de descarregar o efluente tratado e desinfetado com PAA no meio aquático. Para tal, foi necessário analisar os coliformes totais e os coliformes fecais. A Tabela 4.7, apresenta os resultados obtidos para os parâmetros coliformes totais e coliformes fecais e as respetivas reduções microbiológicas observadas em função dos valores do efluente secundário não desinfetado.

Tabela 4.7. Análise microbiológica (coliformes totais e coliformes fecais).

Identificação	Coliformes Totais			Coliformes Fecais		
	NMP/100 mL	Redução (%)	Redução [log(N/N ₀)]	NMP/100 mL	Redução (%)	Redução [log(N/N ₀)]
Efluente secundário	1,1×10 ⁴	-	-	2,4×10 ³	-	-
A	2,1×10 ³	80,91	-0,72	2,0×10 ³	16,67	-0,08
B	9,3×10 ³	15,45	-0,07	1,2×10 ²	95,00	-1,30
C	2,1×10 ²	98,09	-1,72	<1	99,96	-3,38
D	4,1×10 ²	96,27	-1,43	6	99,75	-2,60
E	4,3×10 ¹	99,61	-2,41	<1	99,96	-3,38
F	9	99,92	-3,09	<1	99,96	-3,38
G	1	99,99	-4,04	<1	99,96	-3,38
H	6	99,95	-3,26	<1	99,96	-3,38
I	1,2×10 ²	98,91	-1,96	<1	99,96	-3,38
J	1,7×10 ²	98,45	-1,81	<1	99,96	-3,38
K	1,7×10 ¹	99,85	-2,81	<1	99,96	-3,38
L	6	99,95	-3,26	<1	99,96	-3,38
M	6,1×10 ¹	99,45	-2,26	2	99,92	-3,08
N	1	99,99	-4,04	<1	99,96	-3,38
O	1,4×10 ¹	99,87	-2,90	<1	99,96	-3,38
P	1,0×10 ¹	99,91	-3,04	<1	99,96	-3,38
Q	2,9×10 ¹	99,74	-2,58	<1	99,96	-3,38
R	4	99,96	-3,44	<1	99,96	-3,38

Na Tabela 4.7, para o parâmetro coliformes totais, observam-se reduções superiores a 98% na maioria das condições testadas, com exceção de duas condições, nomeadamente: 2 mg.L⁻¹ e 15 min; 5 mg.L⁻¹ e 15 min. Contudo, e tal como esperado, a menor redução foi verificada para a concentração de 2 mg.L⁻¹ que apresentou reduções de 80,91% e de 15,45% de coliformes totais, estando abaixo da média obtida com as restantes concentrações. No parâmetro coliformes fecais, as reduções foram maioritariamente superiores a 99%, à exceção das amostras testadas com 2 mg.L⁻¹ e 15 min, onde a redução observada foi 95% e outra inferior a 17%.

Os resultados corroboram com o estudo de Poffe *et al.* (1978), onde os autores recomendam a aplicação de doses de PAA que variem entre 5 e 10 mg.L⁻¹ com um tempo de contacto de 15 minutos, para que a redução seja superior a 95% dos coliformes totais e fecais em efluentes secundários. Segundo Antonelli *et al.* (2006) quaisquer efeitos adicionais de inativação que ocorram com tempos de recrescimento mais longos, 24 e 29 horas, são devidos a efeitos secundários do PAA, efeitos que se observam na ausência de PAA residual.

Para as mesmas doses e tempos de contacto os resultados de redução foram maioritariamente superiores aos de Inácio (2018). É de notar que o efluente do autor apresentava NMP/100 mL de coliformes totais e fecais muito superiores aos do efluente analisado.

É habitual recorrer-se ao Ct (mg.min.L⁻¹) para avaliar a eficiência da desinfecção, em que C é a concentração e t é o tempo. É de esperar que valores superiores de Ct, estejam de acordo com maiores reduções logarítmicas no número de coliformes (totais e fecais) e, por consequência, que seja superior a eficiência do PAA (Gehr *et al.*, 2002; Lazarova *et al.*, 1998; Sánchez-Ruiz *et al.*, 1995; Stampi *et al.*, 2001). Na Figura 4.3 (a e b) observam-se os gráficos da redução logarítmica obtida em função de Ct para os parâmetros coliformes totais e fecais. No anexo II apresentam-se os valores absolutos.

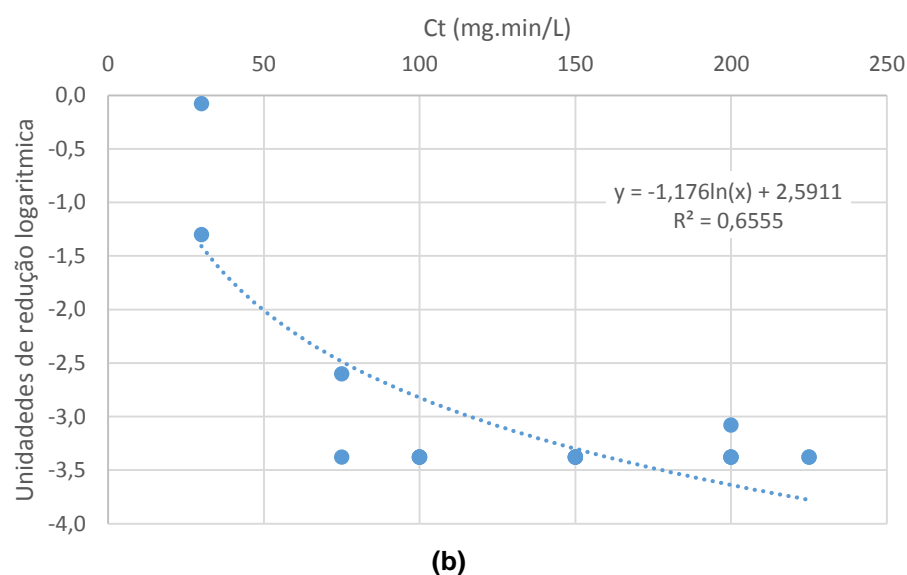
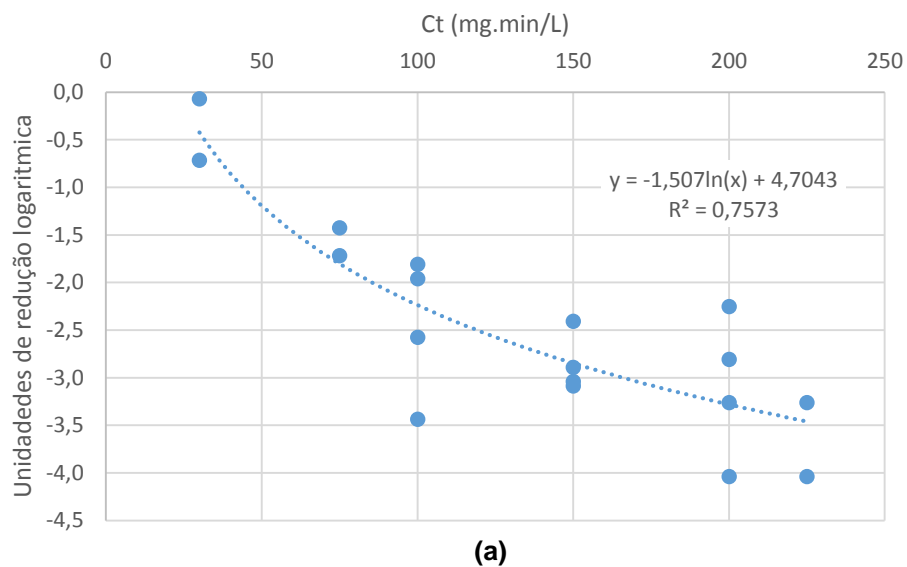


Figura 4.3. Ct vs redução logarítmica. (a) Coliformes Totais; (b) Coliformes Fecais.

De acordo com Lefevre *et al.* (1992) quanto maior a dose de PAA aplicada, considerando o mesmo tempo de contacto, maior deverá ser a redução de coliformes totais observada. O mesmo se aplica, caso se mantenha a mesma dose de PAA e se aumente o tempo de contacto. Da análise da Figura 4.3 (a) verifica-se, para a maioria das condições, um aumento da redução logarítmica proporcional ao aumento de Ct, o que corrobora com a literatura consultada. Quando analisados os valores absolutos (Anexo II) observa-se maioritariamente um aumento da redução logarítmica, para o mesmo tempo, com o aumento da concentração de PAA e o mesmo se verifica quando se mantém a concentração e se aumenta o tempo de contacto. No entanto, são observadas exceções em algumas das amostras, onde para um tempo de contacto de 10 min a redução foi superior aplicando uma concentração de 15 mg.L⁻¹ comparativamente com a de 20 mg.L⁻¹. Tal como seria de esperar, a condição que apresenta menores reduções de coliformes totais é a de menor concentração de PAA, 2 mg.L⁻¹, e com maiores, as de 15 e 20 mg.L⁻¹,

respetivamente com reduções de 0,1 log e 4 log. Dos resultados obtidos não se verificam diferenças de redução significativas quando comparadas as concentrações de 10 a 20 mg.L⁻¹.

De acordo com Antonelli *et al.* (2006) e Rossi *et al.* (2007), quanto maior for o tempo de contacto, para a mesma dose, maior é a redução de coliformes fecais observada. A concentração de 5 mg.L⁻¹ foi a única onde se observou um aumento da redução de 2,6 log para 3,4 log, em 15 e 20 minutos, respetivamente. As restantes concentrações de 10, 15 e 20 mg.L⁻¹ apresentaram o mesmo valor de redução logarítmica (3,4 log) independentemente da dose e tempo de contacto aplicado, o que não corrobora com os resultados de Antonelli *et al.* (2006), onde seria expectável um aumento da redução logarítmica com o aumento do tempo de contacto ou da dose de PAA aplicada.

4.3.3 Determinação do PAA residual

A determinação do PAA residual é importante em ensaios de desinfeção, para que seja seleccionada a dose ótima, evitando um sobre doseamento de desinfetante e um possível aumento da CQO (Cavallini *et al.*, 2013) citado por Inácio (2018).

A Tabela 4.8 mostra as doses testadas, de acordo com a bibliografia consultada, e as respetivas absorvâncias lidas a 530 nm.

Tabela 4.8. PAA residual e respetivas absorvâncias.

Dose (mg/L)	Absorvância a 530 nm
0,2	0,114
0,5	0,161
1	0,194
2	0,302
5	0,545

A reta de calibração, Figura 4.4, foi elaborada com base nos valores de absorvância obtidos (Tabela 4.8), tendo como objetivo a determinação dos valores de PAA residual para cada uma das doses testadas.

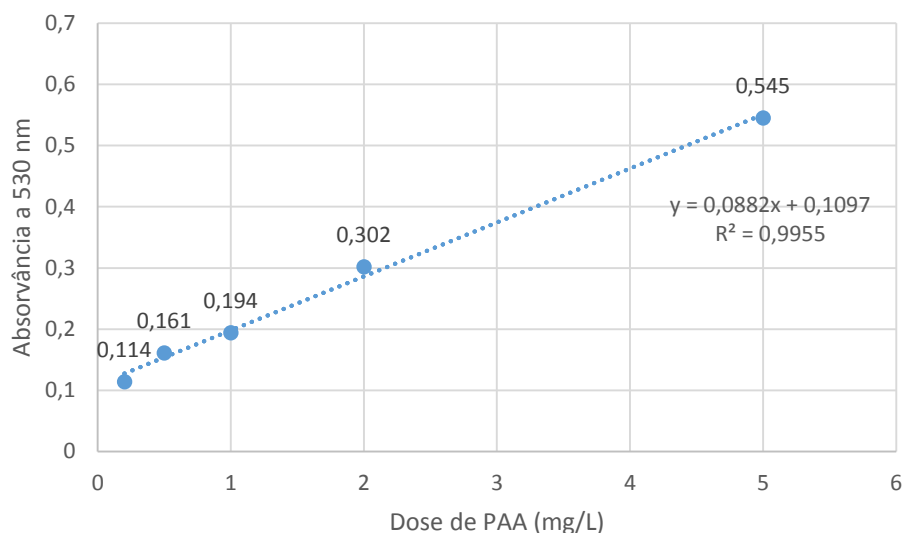


Figura 4.4. Reta de calibração com valores resultantes da espectrofotometria.

Elaborou-se uma equação através da reta de calibração, apresentada na Figura 4.4, que possibilitou a determinação dos valores de PAA residual verificados para cada uma das condições. Os valores de PAA residual, encontram-se na Tabela 4.9, consoante a respetiva dose e tempo de contacto. Para se proceder à leitura do PAA residual referente às doses 15 mg.L⁻¹ e de 20 mg.L⁻¹ foi necessário efetuar uma adaptação ao método e para tal testar a possibilidade de uma diluição. A diluição utilizada foi 1:2, onde se adicionou a um Erlenmayer 50 mL de água destilada e 50 mL de amostra.

Na Tabela 4.9 apresenta-se a absorvância e o respetivo valor de PAA residual de acordo com as doses e tempos de contacto aplicados.

Tabela 4.9. Determinação do PAA residual.

Dose (mg.L)	Tempo de contacto (min)	Absorvância a 530 nm	PAA residual (mg.L ⁻¹)
2	15	0,213	1,2
5	15	0,586	5,4
10	15	0,607	5,6
15*	15	0,633	5,9
5	20	0,293	2,1
10	20	0,525	4,7
20*	10	0,626	5,8
15*	10	0,629	2,8
20*	5	0,658	6,2

*Com diluição de 1:2

Segundo Antonelli *et al.* (2006), devido à cinética de decaimento da concentração que o PAA apresenta e dependendo da dose inicial, o desaparecimento quase total do desinfetante, verifica-se num período de 5 a 11 horas após a desinfecção.

Inácio (2018) verificou que o PAA tem um consumo inicial rápido e que o aumento de 5 para 10 minutos, com o doseamento inicial de 20 mg.L⁻¹, não apresenta um decréscimo de PAA residual

tão significativo como aquele que se verifica nos primeiros 5 minutos. O que está de acordo com os resultados obtidos, tal como se pode observar na Figura 4.5, com exceção da condição 15 mg.L⁻¹ onde se verificou um aumento do valor de PAA residual.

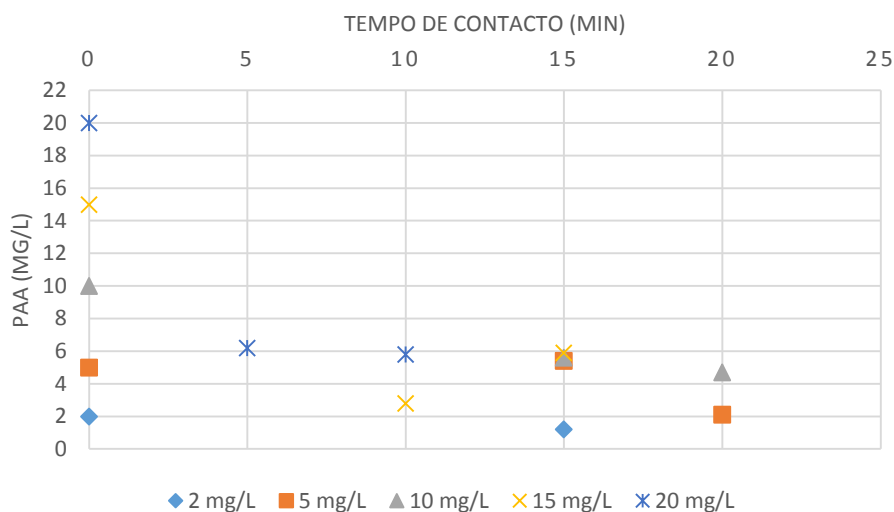


Figura 4.5. Concentração de PAA vs tempo de contacto.

Após a aplicação de PAA verificou-se que todas as concentrações analisadas deixaram PAA residual no efluente. A escolha da condição ótima encontra-se intrinsecamente dependente do uso a que a ART é desinfetada se destina. Caso se pretenda descarregar o efluente é recomendado que este apresente valores residuais inferiores para que o risco associado à sua descarga no meio recetor seja menor. Quando existe a necessidade de reutilização do efluente é necessário avaliar se este será diretamente utilizado ou armazenado. Nesta situação é recomendada a escolha de uma concentração que apresente um residual de PAA superior, de modo a evitar o reaparecimento microbiano.

4.3.4 Síntese dos resultados obtidos após a desinfecção com PAA

A avaliação e a seleção dos parâmetros a analisar da ART e desinfetada com PAA foi efetuada antes da mudança de legislação referente à reutilização de ART para rega. Deste modo, foram discutidos os valores obtidos segundo a legislação anterior e comparados com a que se encontra, atualmente, em vigor. Os parâmetros analisados foram selecionados com base nas normas do D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto e da NP 4434:2005. No entanto, também foi elaborada uma abordagem de acordo com o D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto.

A NP 4434: 2005 referente à reutilização de ARUT para rega, atribui quatro classes de acordo com a qualidade do efluente tratado, nomeadamente, A, B, C e D. Enquanto que o D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto, atribui cinco classes de qualidade (A a E). A Tabela 4.10 apresenta

uma síntese da adequabilidade dos valores obtidos, para o parâmetro coliformes fecais, no âmbito da reutilização da ART e desinfetada com PAA, tendo como base os valores de referência da NP 4434:2005 e do D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto. De notar que a análise foi apenas efetuada para o parâmetro coliformes fecais e que a norma refere que para reutilização de ART na rega é necessário efetuar, também, o estudo da presença de ovos de parasitas entéricos. Deve ser tido em consideração que se assumiu o pressuposto de que os valores de coliformes fecais são equivalentes aos de *E. coli*.

Tabela 4.10. Atribuição de uma classe a cada efluente final de acordo com o parâmetro coliformes fecais.

Dose PAA (mg/L)	Tempo de contacto (minutos)	Classe (NP 4434:2005)	Classe (D.L. n.º 119/2019)
2	15	D/B*	D/C*
5	15	A/A*	A/A*
10	15	A/A*	A/A*
15	15	A/A*	A/A*
5	20	A/A*	A/A*
10	20	A/A*	A/A*
15	10	A/A*	A/A*
20	10	A/A*	A/A*
20	5	A/A*	A/A*

*Repetições das condições analisadas

No D.L. n.º 119/2019 os valores limite, referentes a cada classe, foram alterados e devido à diminuição do valor limite da classe B, observou-se a alteração de uma das classes (condição de 2 mg.L⁻¹ e 15 minutos).

A NP 4434:2005 tem em consideração características físico-químicas, nomeadamente os seguintes parâmetros: pH, SST, RAS (razão de absorção de sódio) e salinidade. Dos quais, apenas o pH e os SST foram medidos. É recomendado para reutilização da ART desinfetada que o pH apresente valores dentro do intervalo recomendado (6,5 a 8,4) e os SST sejam iguais ou inferiores a 60 mg.L⁻¹. Os SST foram medidos apenas na amostra de ART não desinfetada, que apresentou um valor de 28 mg.L⁻¹. O pH foi medido para todas as condições testadas, estando os valores entre 6,35 e 7 (como se pode observar na Tabela 4.4, capítulo 4.3.1, ponto II).

O D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto, para a avaliação da qualidade de água para reutilização para rega, tem em consideração os mesmos parâmetros, anteriormente descritos.

Alguns dos valores de pH foram inferiores ao recomendado pela NP 4434:2005. No entanto, estes respeitam os valores limite de descarga estabelecidos pelo D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto, mais concretamente um pH que apresente valores de 6 a 9. A Tabela 4.11 sintetiza a adequabilidade dos valores obtidos para os parâmetros: CQO, coliformes totais, coliformes fecais e de pH, no âmbito da descarga do efluente tratado para o meio recetor.

Tabela 4.11. Adequabilidade das condições testadas para a descarga do efluente tratado no meio recetor.

Dose PAA (mg/L)	Tempo de contacto (minutos)	CQO	Coliformes Totais	Coliformes Fecais	Resultado
2	15	S/S	S/S	S/S	Sim
5	15	ND/S	S/S	S/S	Sim
10	15	S/S	S/S	S/S	Sim
15	15	S/S	S/S	S/S	Sim
5	20	S/S	S/S	S/S	Sim
10	20	N ¹ /S	S/S	S/S	Sim
15	10	S/S	S/S	S/S	Sim
20	10	S/S	S/S	S/S	Sim
20	5	S/S	S/S	S/S	Sim

S - Condição respeita o valor limite do parâmetro; **N** - Condição não respeita o valor limite do parâmetro;

¹Condição não respeitou, mas considerou-se o resultado como outlier; **ND** – Não Determinado.

Apesar de todas as condições testadas serem passíveis de descarga do efluente no meio recetor, como observado na Tabela 4.11. Quando analisados individualmente, alguns dos parâmetros, tendem a estar no limite de descarga. O que se verifica no parâmetro relativo aos coliformes totais e fecais para a condição (2 mg.L⁻¹ e 15 min) onde valor não excede, mas fica próximo, dos limites de 10 000 e de 2 000 NMP/ 100mL, respetivamente. O mesmo se verifica para o valor limite de descarga, 6, para o parâmetro pH. Onde se identificam as condições de 20 mg.L⁻¹ e 5 min; 20 mg.L⁻¹ e 10 min, com respetivo pH, 6,35 e 6,36 como estando no limite. Relativamente à CQO, apenas a condição 10 mg.L⁻¹ e 10 min ultrapassa o limite de descarga. No entanto, considerou-se este valor como um *outlier*, uma vez que a réplica apresentou valores que se enquadram com os restantes valores obtidos.

Da análise efetuada, resultou que os resultados mais satisfatórios para a descarga do efluente tratado e desinfetado com PAA no meio recetor foram obtidos para as seguintes condições:

- 5 mg.L⁻¹ e 20 minutos;
- 10 mg.L⁻¹ e 15 minutos;
- 15 mg.L⁻¹ e 15 minutos.

As condições, acima mencionadas, cumprem todos os critérios necessários para descarga do efluente desinfetado no meio recetor e atendendo a estes resultados foram realizados bioensaio de toxicidade.

4.4 Bioensaios de toxicidade

4.4.1 Bioensaios de toxicidade com *Daphnia magna*

A avaliação da toxicidade do PAA foi realizada através de bioensaios de toxicidade. O trabalho foi realizado em parceria com outra dissertação de mestrado, relativa à avaliação do potencial da *Daphnia magna* como indicador de toxicidade em águas residuais. Os resultados laboratoriais deste capítulo foram fornecidos por Adriana Magalhães Castro Serra (Serra, 2019). Conforme detalhado nos Materiais e Métodos (capítulo 3.12), foi feito um teste de referência e um teste com o efluente tratado com PAA. Na Tabela 4.12, apresentam-se os resultados obtidos para o teste de referência em 24 e 48 horas. É de notar que o número de indivíduos contabilizado relativo a cada parâmetro (vivo, imóvel ou morte) por poço (A, B, C, D) corresponde à totalidade de indivíduos distribuídos no início do ensaio.

Tabela 4.12. Contagem de *D. magna* (vivas, imóveis e mortas) após teste de referência com dicromato de potássio.

Poço	A			B			C			D		
Parâmetro	V	I	M	V	I	M	V	I	M	V	I	M
24 horas												
Controlo 1	6	0	0	7	0	0	5	0	0	5	0	0
Controlo 2	6	0	0	5	0	0	4	1	0	4	1	0
0,32 mg.L ⁻¹	5	0	0	3	0	0	3	1	0	4	1	0
0,56 mg.L ⁻¹	3	2	0	2	2	1	4	2	0	3	2	1
1 mg.L ⁻¹	1	0	4	0	0	5	0	0	5	1	1	4
1,8 mg.L ⁻¹	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5
3,2 mg.L ⁻¹	0	0	5	0	0	6	0	0	8	0	0	7
48 horas												
Controlo 1	6	0	0	6	1	0	4	1	0	4	0	1
Controlo 2	4	2	0	4	1	0	5	0	0	4	0	1
0,32 mg.L ⁻¹	5	1	1	3	1	1	2	2	1	4	1	0
0,56 mg.L ⁻¹	3	2	0	1	1	3	3	0	3	2	0	4
1 mg.L ⁻¹	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	6
1,8 mg.L ⁻¹	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5
3,2 mg.L ⁻¹	0	0	5	0	0	6	0	0	8	0	0	7

V - Número de indivíduos vivos; I - Número de indivíduos imóveis; M - Número de indivíduos mortos

Através do programa Sigma Plot 11 obtiveram-se os seguintes valores de CE₅₀ para o teste referência:

- **24 horas:** CE₅₀ = 0,55 ± (0,43 - 0,66) mg.L⁻¹
- **48 horas:** CE₅₀ = 0,51 ± (0,41 - 0,61) mg.L⁻¹

De acordo com os resultados obtidos em diversos laboratórios e dos valores estipulados na ISO 641:2012 (Water quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustace) – Acute toxicity test) e a OCDE (OCDE, 2004), a CE₅₀ - 24h para o dicromato de potássio deve situar-se entre 0,6 e 2,1 mg.L⁻¹. Os resultados obtidos estão ligeiramente abaixo do estipulado devido a fatores externos nomeadamente ao facto de o

Daphtoxkit se encontrar fora da validade (Dezembro de 2018) e a problemas técnicos no decorrer da eclosão dos ovos de *D. magna* onde a temperatura desceu, acidentalmente, de 22°C para 12,8°C.

Os resultados obtidos para o teste com efluente tratado antes e após desinfecção com PAA são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Contagem de *D. magna* (vivas, imóveis e mortas) após teste com efluente tratado antes e após adição de PAA.

Poço	A			B			C			D		
Parâmetro	V	I	M	V	I	M	V	I	M	V	I	M
24 horas												
Controlo 1	5	0	0	7	0	0	6	0	0	5	0	0
Controlo 2	5	0	0	5	0	0	5	1	0	5	0	0
Efluente Bruto	6	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0
Efluente + 5 mg.L ⁻¹ PAA	0	0	5	0	0	5	0	1	4	0	0	5
Efluente + 10 mg.L ⁻¹ PAA	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5
Efluente + 15 mg.L ⁻¹ PAA	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5
Meio de cultura + 15 mg.L ⁻¹ PAA	0	0	6	0	0	6	0	0	5	0	0	5
48 horas												
Controlo 1	4	1	0	7	0	0	6	0	0	4	1	0
Controlo 2	6	0	0	5	0	0	5	1	0	5	0	0
Efluente Bruto	6	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0
Efluente + 5 mg.L ⁻¹ PAA	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5
Efluente + 10 mg.L ⁻¹ PAA	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5
Efluente + 15 mg.L ⁻¹ PAA	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5
Meio de cultura + 15 mg.L ⁻¹ PAA	0	0	6	0	0	6	0	0	5	0	0	5

V - Número de indivíduos vivos; I - Número de indivíduos imóveis; M - Número de indivíduos mortos

Dos resultados obtidos, Tabela 4.13, observou-se que no ensaio com efluente desinfetado com PAA, as dáfias presentes nos poços de controlo e de efluente bruto encontravam-se maioritariamente vivas, sem observação de morte. Porém, em todos os tratamentos com adição de PAA verificou-se a morte de todos os indivíduos. Deste modo, concluiu-se que o efluente sem adição do desinfetante não foi tóxico para o organismo e que o CE₅₀ do PAA para a *Daphnia*

magna é inferior às concentrações utilizadas. Verificando-se que as concentrações 5, 10 e 15 mg.L⁻¹ foram tóxicas para esta espécie. No teste de 24 horas observou-se a morte de todas as dáfnias, à exceção de uma que se encontrava imóvel para condição efluente + 5 mg.L⁻¹ de PAA. Contudo, no final de 48h verificou-se a morte de todas as dáfnias, independentemente da concentração de PAA doseada.

Vários estudos têm avaliado a toxicidade de PAA para a *D. magna*. Collivignarelli *et al.* (2017), por exemplo, demonstraram que os resíduos de PAA causam toxicidade aguda neste organismo. Em particular, casos onde o valor de PAA residual é superior a 1 e 2 mg.L⁻¹ de PAA. No ensaio realizado, utilizaram-se as condições 5 mg.L⁻¹ e 15 min; 10 mg.L⁻¹ e 15 min; 15 mg.L⁻¹ e 15 min, com respectivos valores de PAA residual 2,1; 5,6 e 5,9 mg.L⁻¹, todos estes superiores aos referidos pelo autor.

Henao *et al.* (2018) verificaram que o PAA apresenta toxicidade para *D. magna* e concluíram que os valores de 48-h CE₅₀ variam de 0,152 a 1,1 mg.L⁻¹ para esta espécie. Licata-Messana (1995) citado por Henao *et al.* (2018), observou que este desinfetante apresenta valores de toxicidade superiores e que o 48-h CE₅₀ varia de 0,035 a 0,35 mg.L⁻¹. No entanto, este valor pode não ser representativo devido à elevada fração de H₂O₂, que o PAA comercial utilizado nesse estudo, apresentava.

Chhetri *et al.* (2019) obtiveram, utilizando PAA, um CE₅₀ de 0,78 (0,59-0,95) para *D. magna*. Do estudo de diversos compostos químicos, nomeadamente: ácido performico (PFA), ácido peracético (PAA) e ClO₂. Estes autores verificaram que dos compostos testados, o mais tóxico para *D. magna* foi o ClO₂, seguido do PAA e do PFA.

Antonelli *et al.* (2009) obtiveram um 24-h CE₅₀ igual ao de 48-h CE₅₀ no valor de 0,152 mg.L⁻¹ para um efluente secundário. O que corrobora com os resultados e comprova que as concentrações utilizadas são muito elevadas comparativamente com a sensibilidade que esta espécie apresenta.

4.5 Avaliação de risco

A avaliação de risco foi elaborada confrontando os valores de PNEC (*first-tier* e *second-tier*) e de PEC. Na Tabela 4.14 apresentam-se as concentrações consideradas seguras para as espécies padrão (*first tier* PNEC).

Tabela 4.14. *First tier* PNEC das espécies padrão consideradas. Fonte: Inácio (2018)

Grupo Taxonómico	Espécie	mgCE ₅₀ ou mgCL ₅₀ (mg.L ⁻¹)	PNEC (mg.L ⁻¹)
Bactérias	<i>Vibrio fischeri</i>	0,113	0,0377
Produtores primários (alga)	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	0,193	0,0193
Crustáceos	<i>Daphnia magna</i>	0,464	0,0046
Peixes	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	1,650	0,0165

mgCE₅₀ - média geométrica das concentrações efetivas para 50% da população (aplicável às bactérias, produtores primários e crustáceos); **mgCL₅₀** - média geométrica das concentrações letais para 50% da população (aplicável aos crustáceos e peixes); **PNEC (*predicted no effect concentration*)** - concentração considerada segura

Da análise da Tabela 4.14, observou-se que os crustáceos são o grupo taxonómico mais sensível à utilização de PAA, ou seja, o que apresentou um PNEC menor. Seguindo-se os peixes, os produtores primários e as bactérias.

De acordo com Inácio (2018), o *second tier* PNEC foi calculado para os grupos taxonómicos dos crustáceos e dos peixes, devido a apresentarem maior sensibilidade e à inexistência e insuficiência de dados para os outros grupos. Na Tabela 4.15 apresentam-se os valores, referentes à concentração perigosa para 5% da população (HC₅), o respetivo intervalo de confiança de 95%, e a concentração considerada segura (PNEC) para os crustáceos e peixes, calculados a partir dos valores de HC₅.

Tabela 4.15. *Second tier* PNEC para os crustáceos e peixes. Fonte: Inácio (2018)

Grupo taxonómico	HC ₅ (mg.L ⁻¹)	PNEC (mg.L ⁻¹)
Crustáceos	0,0114 (0,0010 - 0,086)	0,0023
Peixes	0,0790 (0,0310 - 0,1380)	0,0158

Considerando os valores referentes ao *second tier* PNEC (Tabela 4.15), verifica-se que os crustáceos apresentam uma sensibilidade superior aos peixes face ao PAA. Após se verificarem

as condições consideradas seguras calculou-se o risco associado ao doseamento de PAA. A Tabela 4.16 mostra os valores de PEC, calculados através da concentração residual do PAA presente no efluente final aquando da sua descarga no meio recetor (Rio Tejo), e o respetivo risco associado. O caudal de água residual tratada (caudal médio) considerado para a ETAR X foi de $0,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabela 4.16. Risco para os crustáceos e peixes associado à utilização de PAA.

$Q_{\text{rio}} (\text{m}^3/\text{s})$		400*			352**			136***		
Concentração de PAA ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		5	10	15	5	10	15	5	10	15
Concentração residual no efluente ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		2,1	5,6	5,9	2,1	5,6	5,9	2,1	5,6	5,9
PEC ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		0,003	0,009	0,009	0,004	0,010	0,011	0,010	0,026	0,027
Risco	Crustáceos 1 st tier PNEC	0,72	1,92	2,02	0,82	2,18	2,30	2,12	5,65	5,95
	Crustáceos 2 nd tier PNEC	1,44	3,84	4,05	1,64	4,36	4,60	4,23	11,29	11,90
	Peixes 1 st tier PNEC	0,20	0,54	0,56	0,23	0,61	0,64	0,59	1,57	1,66
	Peixes 2 nd tier PNEC	0,21	0,56	0,59	0,24	0,64	0,67	0,62	1,64	1,73

Q_{rio} - caudal do Rio Tejo; **PEC (predicted environmental concentration)** – concentração prevista no meio recetor; * valor do caudal do Rio Tejo segundo o ICNF (2019); ** valor do caudal do Rio Tejo, em tempo húmido (Outubro a Abril) segundo a média de valores desde 01/10/1990 até 20/10/2018 segundo o SNIRH. Fonte: Inácio (2018); *** valor do caudal do Rio Tejo, em tempo seco (Maio a Setembro) segundo a média de valores de 01/10/1990 até 20/10/2018 segundo SNIRH. Fonte: Inácio (2018).

Quando a concentração prevista no meio recetor é superior à concentração considerada segura, verifica-se risco quando este valor é superior a “1”. Caso seja inferior, significa que não há risco e que a concentração prevista é inferior à concentração segura. Como se pode observar na Tabela 4.16, os crustáceos apresentam um maior risco que os peixes, o que está de acordo com os resultados de Inácio (2018). No entanto, estes valores já eram esperados devido aos menores valores de PNEC que os crustáceos apresentaram face aos dos peixes. Para o grupo taxonómico dos crustáceos verifica-se a existência de risco independentemente do caudal (tempo húmido e tempo seco). Só se verifica a existência de risco para os peixes quando o caudal do Rio Tejo é contabilizado no tempo seco para as concentrações de 10 e $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de PAA.

Os resultados obtidos na avaliação de risco corroboram com os valores do bioensaio com *D. magna* (capítulo 4.4.1). Os resultados do bioensaio verificaram a morte de todas as dáfnias que

estiveram em contacto com as concentrações de PAA testadas, o que traduz a existência de risco para esta espécie, que pertence ao grupo taxonómico dos crustáceos.

De modo a minimizar o impacto da descarga do efluente desinfetado com PAA e para evitar riscos no meio recetor, propõem-se que possa ser efetuada uma diluição do efluente ou, em alternativa, que seja aumentado o tempo residual até que se observe a diminuição das concentrações.

5. Conclusões e recomendações

5.1 Conclusões

O principal objetivo da presente dissertação consistiu no estudo da eficiência de desinfecção, e ecotoxicidade do PAA. Para tal foi realizado um estudo, à escala laboratorial, a amostras de água residual tratada (recolhidas a jusante do tratamento secundário, nomeadamente decantadores secundários) onde se concluiu que:

- A utilização de PAA conduziu a um aumento da CQO no efluente tratado em 14 das 18 amostras testadas. Das 14 amostras onde se observou um aumento da CQO, apenas uma ultrapassou o limite legal (quadro n.º1 do D.L. n.º152/97, de 19 de junho) para a descarga de efluente final desinfetado no meio recetor;
- As concentrações de PAA doseadas resultaram numa diminuição de pH no efluente em todas as amostras testadas. Contudo, os decréscimos de pH não foram significativos (de -0,05 a -0,70). Foram considerados dois cenários, um de descarga do efluente no meio recetor e outro de reutilização. No primeiro cenário os valores de pH obtidos após desinfecção com PAA, para todas as condições testadas, não ultrapassaram os valores máximos admissíveis nem os recomendados. Para o cenário de reutilização, duas das nove condições testadas, não cumpriram o VMR estipulado pelo D.L. n.º236/98, de 1 de agosto (Anexo XVI). No entanto, todas estão de acordo com o VMA, definido por este decreto.
- Segundo a NP 4434:2005 e avaliando apenas os coliformes fecais, é possível considerar a reutilização de águas residuais tratadas e desinfetadas com PAA. Das amostras testadas, 16 correspondem à classe A, uma à B e uma à D. Todas as condições cumprem os valores máximos admissíveis, contudo a condição (2 mg.L⁻¹ e 15 min.), sendo a que apresenta a concentração mais baixa, foi a que apresentou piores resultados de desinfecção.
- De acordo com o D.L. n.º 119/2019, de 21 de agosto, e no pressuposto de que os valores de coliformes fecais são equivalentes aos de *E. coli*, avaliou-se a possibilidade de reutilização de águas residuais tratadas e desinfetadas com PAA. Das amostras testadas, 16 correspondem à classe A, uma à C e uma à D. Deste modo, verificou-se que a inclusão de uma nova classe não inviabilizou a reutilização do efluente estudado.
- Das 18 amostras desinfetadas, 16 verificaram reduções entre os 96,27% e 99,99% para os coliformes totais e entre 99,75% a 99,96% para os coliformes fecais. As duas amostras que não atingiram a média e se mostraram menos eficientes, tinham uma concentração de 2 mg.L⁻¹ de PAA. Concluiu-se que o PAA é um desinfetante eficiente na redução de coliformes totais e fecais.

- Através da avaliação da CQO, pH, coliformes totais e coliformes fecais concluiu-se que é possível efetuar a descarga do efluente final (tratado e desinfetado) no meio recetor, recorrendo a qualquer uma das condições testadas. Apesar de todas as condições testadas respeitarem em simultâneo os limites considerados para os quatro parâmetros, existem condições que apresentam melhores resultados. É necessário ter em consideração que, para os valores referentes à qualidade das águas residuais tratadas a nível microbiológico, foram assumidos os valores limite referentes à qualidade de águas balneares (meios sensíveis) presentes no D.L. n.º236/98, de 1 de agosto (Anexo XV). Deste modo, foi utilizado um critério conservativo e rigoroso, devido a não se ter em consideração qualquer fator de diluição no meio recetor.
- O PAA deixou uma concentração residual no efluente final.
- O PAA mostrou ser tóxico para *Daphnia magna* para concentrações de PAA de 5, 10 e 15 mg.L⁻¹.
- Dos resultados da análise de risco, concluiu-se que os crustáceos mostraram maior sensibilidade ao PAA quando comparados com os peixes. Contudo, do tratamento do efluente com 10 e 15 mg.L⁻¹ de PAA, em tempo seco, verificou-se um aumento significativo do risco para os peixes. Os crustáceos indicaram ser sensíveis para todas as concentrações (5, 10 e 15 mg.L⁻¹), independentemente do caudal e da concentração de PAA aplicada.
- Apesar de ser ter verificado, maioritariamente, o cumprimento das normas físico-químicas e microbiológicas estabelecidas na legislação, o bioensaio com *D. magna* mostrou toxicidade para as concentrações de PAA testadas. A avaliação de risco também indicou risco para os crustáceos e peixes.

5.2 Recomendações e proposta de estudos futuros

O ácido peracético é um desinfetante emergente que apresenta vantagens comparativamente com desinfetantes convencionas (e.g. cloro e UV). No entanto, a informação disponível ainda é limitada para que seja uma solução e uma alternativa viável na desinfecção de águas residuais tratadas. De modo a aumentar a informação disponível e a potenciar o uso do PAA, propõem-se verificar e melhorar os seguintes aspetos:

- Testar as condições estudadas a uma escala piloto;
- Estudar de que forma o residual de PAA previne o reaparecimento bacteriano após a desinfecção com PAA (este especto poderá ser importante em processos de reutilização onde haja transporte deste fluxo de água);
- Estudar limites de descarga de efluentes desinfetados com PAA e posterior avaliação de ecotoxicidade;
- Realizar ensaios ecotoxicológicos, *in situ*, perto do local de descarga do efluente final;

- Realizar uma análise comparativa de custos globais de uma ETAR com desinfecção convencional e com PAA;
- Testar a eficácia do ácido peracético em parâmetros como: ovos de parasitas entéricos, salmonelas, *E. coli*, estreptococos fecais e/ou enterococos intestinais, enterovírus, *legionella* spp;
- Proceder a uma avaliação de risco considerando níveis tróficos mais complexos;
- Elaborar uma base de dados com dados ecotoxicológicos para diferentes desinfetantes;
- Estudar a aplicabilidade do processo de desinfecção com PAA numa ETA;

Referências Bibliográficas

- APA. (2019a). Águas residuais urbanas. Obtido 3 de Maio de 2019, de <https://rea.apambiente.pt/content/%C3%A1guas-residuais-urbanas>
- APA. (2019b). Monitorização/normas de qualidade. Obtido 23 de Julho de 2019, de <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7&sub2ref=15&sub3ref=93>
- ATA. Águas do Tejo Atlântico do Grupo Águas de Portugal. (2019). Beirolas. Obtido 15 de Julho de 2019, de <https://www.aguasdotejoatlantico.adp.pt/content/beirolas>
- APHA, AWWA, WEF – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed., Washington DC, USA, American Public Health Association, 2005.
- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>
- Almeida, A. (2018). Avaliação do Potencial de Lemna Minor L. como Bioindicador de toxicidade em águas residuais. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa
- Amoatey, P., & Bani, R. (2011). Wastewater management. In *Waste Water - Evaluation and Management*.
- Antonelli, M., Mezzanotte, V., & Panouillères, M. (2009). Assessment of peracetic acid disinfected effluents by microbiotests. *Environmental Science and Technology*, 43(17), 6579–6584. <https://doi.org/10.1021/es900913t>
- Antonelli, M., Rossi, S., Mezzanotte, V., & Nurizzo, C. (2006). Secondary effluent disinfection: PAA long term efficiency. *Environmental Science and Technology*, 40(15), 4771–4775. <https://doi.org/10.1021/es060273f>
- Antonelli, M., Turolla, A., Mezzanotte, V., & Nurizzo, C. (2013). Peracetic acid for secondary effluent disinfection: A comprehensive performance assessment. *Water Science and Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.542>
- Arauco, L.R.R.; Cruz, C.; Machado-Neto, J.G. (2005). Efeito da presença de sedimento na toxicidade aguda do sulfato de cobre e do triclorfon para três espécies de Daphnia.
- Baldry, M. G. C., Cavadore, A., French, M. S., Massa, G., Rodrigues, L. M., Schirch, P. F. T., & Threadgold, T. L. (1995). Effluent disinfection in warm climates with peracetic acid. *Water Science and Technology*, 31(5–6), 161–164

- Baptista, J. *Oportunidades para a economia circular nos serviços das águas*. Revista INGeNIUM-Economia Circular. 2017.
- Bhatt, T. (2016). Peracetic acid: an emerging wastewater disinfectant.
- Bixio, D.; Thoeye, C.; Koning, J. De; Joksimovic, D.; Savic, D.; Wintgens, T.; Melim, T. (2006). Wastewater reuse in Europe. *Desalination*, 187, 89-101. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.070>
- Block, P. (2016). The Decomposition Kinetics of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide in Municipal Wastewater. Philadelphia.
- Block, P.; Reimers, R.; Xu, Y. (2015). Use of Peracetic Acid as a Wastewater Disinfectant to Eliminate the formation of Chlorinated Disinfection By-products and Inhibit the Activity of Endocrine Disrupting Compounds. WETEC 2015 Proceedings, 528-535. https://sgcweb.s3.amazonaws.com/www/s3fs-public/PAA%20EDC_whitepaper.pdf
- Bone, S.; Pignata, C.; Lorenzi, E.; De Ceglia, M.; Meucci, L.; Bonetta, S.; Carraro, E. (2017). Peracetic Acid (PAA) disinfection: Inactivation of microbial indicators and pathogenic bacteria in a municipal wastewater plant. *Water (Switzerland)*, 9(6), 1–10. <https://doi.org/10.3390/w9060427>
- Bonetta, S.; Pignata, C.; Lorenzi, E.; De Ceglia, M.; Meucci, L.; Bonetta, S.; Carraro, E. (2017). Peracetic Acid (PAA) disinfection: Inactivation of microbial indicators and pathogenic bacteria in a municipal wastewater plant. *Water (Switzerland)*, 9(6), 1–10. <https://doi.org/10.3390/w9060427>
- Breidablik, H. J.; Lysebo, D. E.; Johannessen, L.; Skare, A.; Andersen, J.R., Kleiven, O.T. (2019) Ozonized water as an alternative to alcohol-based hand disinfection. *Journal of Hospital Infection*, 102(4), 419-424. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2019.01.026>
- Bu, F.; Gao, B.; Shen, X.; Wang, W., Yue, Q. (2019). The combination of coagulation and ozonation as a pre-treatment of ultrafiltration in water treatment. *Chemosphere*, 231, 349-356. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.154>
- Bundschuh, M. (2014). The Challenge: Chemical and ecotoxicological characterization of wastewater treatment plant effluents. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(11), 2407. <https://doi.org/10.1002/etc.2713>
- Cai, M., Sun, P., Zhang, L., & Huang, C. (2017). Article UV / Peracetic Acid for Degradation of Pharmaceuticals and Reactive Species Evaluation UV / Peracetic Acid for Degradation of Pharmaceuticals and Reactive Species Evaluation. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04694>

- Caliman, F. A., & Gavrilescu, M. (2009). Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment - A review. *Clean - Soil, Air, Water*, 37(4–5), 277–303. <https://doi.org/10.1002/clen.200900038>
- Campôa, J. (2018). Influência do clima no crescimento de Pinheiro-Bravo (*Pinus pinaster*) e Pinheiro-Manso (*Pinus pinea*) em florestas costeiras de Portugal Continental. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Caretti, C., & Lubello, C. (2003). Wastewater disinfection with PAA and UV combined treatment: A pilot plant study. *Water Research*, 37(10), 2365–2371. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00025-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00025-3)
- Castro, J. P.; Faria, P. (2001). Oxidação Química com Reagente de Fenton, Projecto de Investigação, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química.
- Catarino, A. (2018). Reutilização de águas residuais tratadas para rega paisagística, O caso de estudo do Parque Tejo. Dissertação de Mestrado. Instituto técnico superior da Universidade de Lisboa.
- Cavallini, G. S., Campos, S. X., Souza, J. B., & Vidal, C. M. (2013a). Comparison of methodologies for determination of residual peracetic acid in wastewater disinfection. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93(8), 906–918. <https://doi.org/10.1080/03067319.2012.702274>
- Cavallini, G. S., Campos, S. X., Souza, J. B., & Vidal, C. M. (2013b). Evaluation of the physical-chemical characteristics of wastewater after disinfection with peracetic acid. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(10). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1752-5>
- Chhetri, R. K.; Baun, A.; Andersen, H. R. (2019). Acute toxicity and risk evaluation of the CSO disinfectants performic acid, peracetic acid, chlorine dioxide and their by-products hydrogen peroxide and chlorite. *Science of The Total Environment*, 677. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.350>
- Chhetri, R. K., Bonnerup, A., & Andersen, H. R. (2016). Combined Sewer Overflow pretreatment with chemical coagulation and a particle settler for improved peracetic acid disinfection. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.049>
- Chhetri, R. K., Thornberg, D., Berner, J., Gramstad, R., Öjstedt, U., Sharma, A. K., & Andersen, H. R. (2014). Chemical disinfection of combined sewer overflow waters using performic acid or peracetic acids. *Science of the Total Environment*, 490, 1065–1072. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.079>

- Chuang, Y.; Szczuka, A.; Shabani, F.; Munoz, J.; Aflaki, R.; Hammond, S.D.; Mitch, W.A. (2019). Pilot-scale comparison of microfiltration/reverse osmosis and ozone/biological activated carbon with UV/hydrogen peroxide or UV/free chlorine AOP treatment for controlling disinfection byproducts during wastewater reuse. *Water Research*, 151, 215-225. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.062>
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association.*
- Collins, R., Kristensen, P. and Thyssen, N. (2009) Water resources across Europe — confronting water scarcity and drought., European Environment Agency (EEA). <https://www.eea.europa.eu/publications/water-resources-across-europe>
- Collivignarelli, M. C., Abbà, A., Benigna, I., Sorlini, S., & Torretta, V. (2017). Overview of the main disinfection processes for wastewater and drinking water treatment plants. *Sustainability (Switzerland)*, 10(1), 1–21. <https://doi.org/10.3390/su10010086>
- Crebelli, R., Conti, L., Monarca, S., Feretti, D., Zerbini, I., Zani, C., Veschetti, E., Cutilli, D. & Ottaviani, M. (2005). Genotoxicity of the disinfection by-products resulting from peracetic acid- or hypochlorite-disinfected sewage wastewater. *Water Res.* 39, 1105–1113. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15766965>
- Crites, R., & Tchobanoglous G., (1998). *Small and Decentralized Wastewater Management Systems*, McGraw-Hill, New York
- Crozes, G., Anselme, C. and Mallevalle, J. (1993). Effect of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membrane', *Journal of Membrane Science*, 84(1–2), pp. 61–77.
- Chen, J., Pavlostathis, S.G. (2019). Peracetic acid fate and decomposition in pultry wastewater streams. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100285>
- D.L. n. 113/2012 de 23 de Maio do Ministério do Ambiente, Pub. L.. Diário da República n.º 100/2012, Série I (2012). Obtido de <https://dre.pt/pesquisa/-/search/177865/details/maximized>
- D.L. n.º 119/2019 de 21 de Agosto do Ministério do Ambiente, Pub. L.. Diário da República n.º 159/2019, Série I (2019). Obtido de <https://dre.pt/home/-/dre/124097549/details/maximized>
- D.L. n.º 152/97 de 19 de Junho. Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho do Ministério do Ambiente, Pub. L.. Diário da República n.º 139/1997, Série I-A (1997). Obtido de <http://data.dre.pt/eli/dec-lei/152/1997/06/19/p/dre/pt/html>

- D.L. n.º 236/98 de 1 de Agosto. Decreto-Lei no 236/98 de 1 de Agosto do Ministério do Ambiente, Pub. L.. Diário da República n.º 176, Série I-A (1998). Obtido de <https://dre.pt/pesquisa/-/search/430457/details/maximized>
- da Costa, J. B., Rodgher, S., Daniel, L. A., & Espíndola, E. L. G. (2014). Toxicity on aquatic organisms exposed to secondary effluent disinfected with chlorine, peracetic acid, ozone and UV radiation. *Ecotoxicology*, 23(9), 1803–1813. <https://doi.org/10.1007/s10646-014-1346-z>
- Dell’Erba, A., Falsanisi, D., Liberti, L., Notarnicola, M., & Santoro, D. (2007). Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid. *Desalination*, 215(1–3), 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.08.021>
- De Souza, J. B., Queiroz Valdez, F., Jeranoski, R. F., De Sousa Vidal, C. M., & Cavallini, G. S. (2015). Water and Wastewater Disinfection with Peracetic Acid and UV Radiation and Using Advanced Oxidative Process PAA/UV. *International Journal of Photoenergy*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/860845>
- EBPI. Environmental bio-detection products inc. (2019) Daphnia Toxicity Tests. Obtido 15 Setembro de <https://www.biotoxicity.com/index.php/62-microbiotests/172-tk33-daphtoxkit-f-magna-with-daphnia-magna>
- ECDC. (2011). Relatório epidemiológico anual 2011. Estocolmo.
- ECETOC. (2004). *Whole Effluent Assessment*.
- Eckert, K., & Eckert, K. P. (2013). Disinfection Performance of Peracetic Acid in Florida Wastewater Reuse Applications, University of North Florida, Theses and Dissertations, Paper 446.
- EFSA. (2013). Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters. *EFSA Journal* (Vol. 11). Parma, Itália. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2013.3290>
- Fast, S. A., Gude, V. G., Truax, D. D., Martin, J., & Magbanua, B. S. (2017). A Critical Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Emerging Contaminants Removal. *Environmental Processes*, 4(1), 283–302. <https://doi.org/10.1007/s40710-017-0207-1>
- Fernandes, J. (2017). Ministro do Ambiente. *Liderar a transição – plano de ação para a economia circular em Portugal 2017-2020*. República Portuguesa, Ambiente.
- Ferreira, D. (2018). Eficiência energética no setor do tratamento de água residual. Caso de estudo: ETAR de Santa Cita. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Fonte, B. (2017). Avaliação de desempenho de ETAR – Balanços de massa. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

- Freese, S. D., & Nozaic, D. J. (2004). Chlorine: Is it really so bad and what are the alternatives? *Water SA*, 30(5), 566–572. <https://doi.org/10.4314/wsa.v30i5.5161>
- Gargosova, H. Z., & Urmanska, B. (2017). Assessment of the efficiency of wastewater treatment plant using ecotoxicity tests. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26, 56–62.
- Gehr, R., Cochrane, D., & French, M. (2002). Peracetic acid (PAA) as a disinfectant for municipal wastewaters: encouraging performance results from physicochemical as well as biological effluents, (C), 1–17.
- Gori, R., Lubello, C., Ferrini, F., & Nicese, F. (2004). Reclaimed municipal wastewater as source of water and nutrients for plant nurseries. *Water Science and Technology*, 50(2), 69–75.
- Gomes, J., Costa, R., Quinta-Ferreira, R. M., & Martins, R. C. (2017). Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. *Science of the Total Environment*, 586, 265–283. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.216>
- Gonçalves, A. (2011) Avaliação da reutilização de água residual tratada para consumo humano por processos de separação por membranas', Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Greenberg, A. E., Trussell, R. R., Clesceri, L. S., American Public Health Association., American Water Works Association., & Water Pollution Control Federation. (1985). Standard methods for the examination of water and wastewater, 1268.
- Guo, M., Huang, J., & Hu, H. (2013). Quantitative Characterization and Prediction Modeling of Photoreactivation of Coliforms After Ultraviolet Disinfection of Reclaimed Municipal Wastewater.
- Guzmán, C. P.; Sánchez, S. U.; Mora, K.; Bustos, R. H.; Barrera, E. L.; Alvarez, J.; Pinzón, M. R. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, 237, 408-423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>
- Henao, L. D., Turolla, A., & Antonelli, M. (2018). Disinfection by-products formation and ecotoxicological effects of effluents treated with peracetic acid; A review. *Chemosphere*, 213, 25-40. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.005>
- Hey, G., Ledin, A., Jansen, J. L., & Andersen, H. R. (2012). Removal of pharmaceuticals in biologically treated wastewater by chlorine dioxide or peracetic acid. *Environmental Technology*, 33(9), 1041–1047. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22720432>
- Hijnen, W.A.M.; Beerendonk, E.F.; Medema, G.J. (2006). Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.030>

- Hu, Z., & Grasso, D. (2005). WATER ANALYSIS | Chemical Oxygen Demand. Encyclopedia of Analytical Science, 325–330. doi:10.1016/b0-12-369397-7/00663-4
- Inácio, F. (2018). Desinfecção de águas residuais urbanas tratadas com ácido peracético. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- IPCC. (2012). *Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation*. A Special Report of Working Groups I and II of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Field, C.B., V. Barros, T.F. Stocker, D. Qin, D.J. Dokken, K.L. Ebi, M.D. Mastrandrea, K.J. Mach, G.-K. Plattner, S.K. Allen, M. Tignor, and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 582 pp.
- IPCC. (2013). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- IPQ. (2005). Norma Portuguesa (NP) 4434: 2005. Reutilização de águas residuais urbanas tratadas na rega. Caparica.
- Jewell, K. P., & Wilson, J. T. (2011). Water level monitoring pressure transducers: a need for industry-wide standards. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 31(3), 82–94. <https://doi.org/10.1111/j1745>
- Jorge, J. (2018). Contribuição para o Estudo da Remoção de 17 β -Estradiol em água residual tratada através da adição de Ácido Peracético. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Khan, K.; Khan, P. M.; Lavado; G.; Valsecchi, C.; Pasqualini, J.; Baderna, D.; Marzo, M.; Lombardo, A.; Roy, K.; Benfenati, E. (2019). QSAR modeling of *Daphnia magna* and fish toxicities of biocides using 2D descriptors. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.204>
- Kitis, M. (2004). Disinfection of wastewater with peracetic acid: A review. *Environment International*. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00147-8](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00147-8)
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), 402–417. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>

- Kohn, T., Decrey, L., V. (2017). Chemical Disinfectants,. [https://infoscience.epfl.ch/record/231118/files/Chemical disinfectants.pdf](https://infoscience.epfl.ch/record/231118/files/Chemical%20disinfectants.pdf)
- Koivunen, J., & Heinonen-Tanski, H. (2005). Peracetic acid (PAA) disinfection of primary, secondary and tertiary treated municipal wastewaters. *Water Research*, 39(18), 4445–4453. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.08.016>
- Lazarova, V., Janex, M. L., Fiksdal, L., Oberg, C., Barcina, I., & Pommepuy, M. (1998). Advanced wastewater disinfection technologies: Short and long term efficiency. Em *Water Science and Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00810-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00810-5)
- Lefevre, F., Audic, J. M., & Ferrand, F. (1992). Peracetic acid disinfection of secondary effluents discharged off coastal seawater. Em *Water Science and Technology*, 25, 155–164.
- Leite, A. (2014). Desinfecção de Efluentes Urbanos através de Doseamento de Cloro. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
- Leverenz, H. (2006). Evaluation of Disinfection Units for Onsite Wastewater Treatment Systems.
- Linden, C., Silva, A., Watts, M., Stewart, S., & Levine, L. (2017). *Peracetic Acid for Disinfection of Municipal Wastewater Effluent*.
- Luna-Pabello, V. M., Ríos, M. M., Jiménez, B., & Orta De Velasquez, M. T. (2009). Effectiveness of the use of Ag, Cu and PAA to disinfect municipal wastewater. *Environmental Technology*, 30(2), 129–139. <https://doi.org/10.1080/09593330802422506>
- Luukkonen, T., Heyninck, T., Rämö, J., & Lassi, U. (2015). Comparison of organic peracids in wastewater treatment: Disinfection, oxidation and corrosion. *Water Research*, 85, 275–285. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.037>
- Luukkonen, T., & Pehkonen, S. O. (2016). Peracids in water treatment: A critical review, 3389(December). <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1272343>
- Luukkonen, T., & Pehkonen, S. O. (2017). Peracids in water treatment: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(1), 1–39. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1272343>
- Luukkonen, T., Teeriniemi, J., Prokkola, H., Rämö, J., & Lassi, U. (2014). Chemical aspects of peracetic acid based wastewater disinfection. *Water SA*, 40(1), 73–80. <https://doi.org/10.4314/wsa.v40i1.9>
- Luukkonen, T., Teeriniemi, J., Prokkola, H., Rämö, J., & Lassi, U. (2014). Chemical aspects of peracetic acid based wastewater disinfection. *Water SA*, 40(1), 73–80. <https://doi.org/10.4314/wsa.v40i1.9>

- Manahan, S.E. 1993. *Fundamentals of Environmental Chemistry*, Lewis Publisher, Cap. 6 e Cap. 11.
- Manoli, K., Sarathy, S., Maffettone, R., Santoro, D. (2019). Detailed modeling and advanced control for chemical disinfection of secondary effluent wastewater by peracetic acid, *Water*, de <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.022>. Obtido a 8 de maio de 2019
- Mara, D. D (2004). Domestic Wastewater treatment in Developing Countries. Eastcan.
- Maurício, R. (2018). *Protocolos de aulas de Abastecimento e Tratamento de Água. Jar-Test*.
- Maurício, R.; Semedo, F.; Noronha, J. P.; Amaral, L.; Daam, M. A.; Mano, A. P.; Diniz, M. S. (2020). Efficacy assessment of peracetic acid in the removal of synthetic 17 α – ethinyl estradiol contraceptive hormone in wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 89, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.09.019>
- Mazivila, S. J; Ricardo, I. A.; Leitão, J. M. M.; Silva, J.C.G.E. (2019). A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, vol 24. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00072>
- McFadden, M., Loconsole, J., Schockling, A. J., Nerenberg, R., & Pavissich, J. P. (2017). Comparing peracetic acid and hypochlorite for disinfection of combined sewer overflows: Effects of suspended-solids and pH. *Science of The Total Environment*, 599–600, 533–539. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.179>
- Mendes, B; Oliveira, J. F. Santos (2004). Qualidade da água para consumo humano, Lidel, Lisboa, 3.
- Mendes, S. (2014). Valorização de lamas de tratamento de águas residuais urbanas para utilização agrícola. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.
- Mendonça, E., Picado, A., Paixão, S. M., Silva, L., Barbosa, M., & Cunha, M. A. (2013). Ecotoxicological evaluation of wastewater in a municipal WWTP in Lisbon area (Portugal). *Desalination and Water Treatment*, 51(19–21), 4162–4170. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.768021>
- Mendonça, E., Picado, A., Paixão, S., Silva, L., Cunha, M. A., Nacional, L., Lneg, G. I. P. (2011). The Role of Ecotoxicological Evaluation in Changing the Environmental Paradigm of Wastewater Treatment Management. *The 6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (SDEWES'2011)*. <https://doi.org/10.13140/2.1.2168.3205>

- Merouani, S.; Hamdaoui, Q. (2019). Sonolytic ozonation for water treatment: efficiency, recente developments, and challenges. *Current opinion in Green and sustainable chemistry*, volume 18, pag. 98-108. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.03.003>
- Messias, M. (2012). Análise da viabilidade de reutilização do efluente da ETAR de Beirolas para rega paisagística da área do Parque do Tejo. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.
- Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. (H. D. Tchobanoglous, George; Burton, Franklin L.; Stensel, Ed.) (4th ed.). New York: McGraw-Hill.
- Metcalf & Eddy (2007). *Water Reuse Issues, Technologies, and Applications*.
- Mikloes, D.B.; Wang, W.-L.; Linden, K.G.; Drewes, J.E.; Hübner, U. (2019). Comparison of UV-AOPs (UV/H₂O₂, UV/PDS and UV/Chlorine) for TOrC removal from municipal wastewater effluente and optical surrogate model evaluation. *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, 537-547. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.041>
- Monte, H. M.; Albuquerque, A. (2010) Guia Técnico de Reutilização de Águas Residuais. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa – Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, 1ª Edição, 2010.
- Monte, H. (1994). Contributo para a utilização de águas residuais tratadas para irrigação em Portugal. Dissertação de Doutoramento em Engenharia Civil. Instituto Superior Técnico.
- Monte, H. Perspectivas de desenvolvimento de reutilização de águas residuais em Portugal. 2009. Núcleo Regional Sul da APRH, e Federação Nacional de Regantes. *Reutilização de Água Residual Tratada*. Síntese de debate sobre regadio. Faro.
- Monte, M. H. M.; Santos, M. T. L.; Barreiros, A. M.; Albuquerque, A. (2016). Tratamento de águas residuais. Operações e processos de tratamento físico e químico. Lisboa: ERSAR, ISEL, UBI.
- Münzinger, A.; Moinicello, F. (1992). Heavy metal co-tolerance in a chromium tolerant strain of *Daphnia magna*.
- Neale, P. A., Munz, N. A., Aït-Aïssa, S., Altenburger, R., Brion, F., Busch, W., Hollender, J. (2017). Integrating chemical analysis and bioanalysis to evaluate the contribution of wastewater effluent on the micropollutant burden in small streams. *Science of the Total Environment*, 576, 785–795. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.141>
- Nurizzo, C.; Antonelli, M.; Profaizer, M.; Romele, L. (2005). By-products in surface and reclaimed water disinfected with various agents. *Desalination* 176, 241–253. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.012>

- Nurizzo, C., Bonomo, L., & Malpei, F. (2001). Some economic considerations on wastewater reclamation for irrigation, with reference to the Italian situation. Em *Water Science and Technology*.
- OCDE. (1984). Diretrizes para teste de produtos químicos. *Daphnia sp.* teste de imobilização aguda e teste de reprodução. OCDE, Paris, França, 202 pp
- OCDE. (2004). OECD Guideline for testing of chemicals. *Daphnia sp.*, Acute Immobilisation Test.
- Pabi, S., Amarnath, A., Goldstein, R., & Reekie, L. (2013). Electricity Use and Management in the Municipal Water Supply and Wastewater Industries.
- Pan, S., An, W., Li, H., Su, M., Zhang, J., & Yang, M. (2014). Cancer risk assessment on trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water of China using disability-adjusted life years. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.080>
- Perdigão, M. (2017). Relatório Anual do Controlo do funcionamento. Obtido de <http://www.cm-lisboa.pt/viver/ambiente/biodiversidade/estuario-do-tejo>
- Pereira, A. (2011). Fotocatálise para o tratamento de Água Residual proveniente de uma Fábrica de Azeite e recuperação das nanopartículas. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- PeroxyChem. (2019). Safety Data Sheet VigorOx WWT II. Obtido 20 de setembro de 2019, de https://peroxychem-sds.thewerks.com/private/document.aspx?prd=79-21-0-27%7E%7EPDF%7E%7EMTR%7E%7EAGHS%7E%7EEN%7E%7E01-01-0001%7E%7E%7E%7E&__VIEWSTATEGENERATOR=D6323F43&plant=d__WERCS&language=d__
- Picado, A., Mendonça, E., Silva, L., Paixão, S. M., Brito, F., Cunha, M. A., Hernan, R. (2008). Ecotoxicological assessment of industrial wastewaters in Trancão River Basin (Portugal). *Environmental Toxicology*, 23(4), 466–472. <https://doi.org/10.1002/tox.20359>
- Postigo, C., Richardson, S. (2019). Editorial Overview: Drinking water contaminants, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468584419300194?via%3Dihub>
- Power, E. A., & Boumphrey, R. S. (2004). International trends in bioassay use for effluent management. *Ecotoxicology*, 13(5), 377–398. <https://doi.org/10.1023/B:ECTX.0000035290.89590.03>
- Prasse, C., Stalter, D., Schulte-Oehlmann, U., Oehlmann, J., & Ternes, T. A. (2015). **A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies.** *Water Research*, 87, 237–270. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.023>

- PubChem. (2019). Peracetic Acid. Obtido 20 de Setembro de 2019, de https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/peracetic_acid#datasheet=lc§ion=Top
- Qasim, S. R. (1994). Wastewater Treatment Plants: Planning, Design, and Operation. Technomic Publishing Company, Inc.
- Qasim, S. R. (1999). Wastewater Treatment Plants: Planning, Design, and Operation, 2th ed., CRC Press, United States of America.
- Qasim, Syed R., Zhu, G. (2018), Wastewater Treatment and Reuse. Theory and Design Examples. Post-Treatment, Reuse, and Disposal. volume 2, CRC Press, United States of America.
- Ragazzo, P.; Feretti, D.; Monarca, S.; Dominici, L.; Ceretti, E.; Viola, G.; Villarini, M. (2017). Evaluation of cytotoxicity, genotoxicity, and apoptosis of wastewater before and after disinfection with performic acid. *Water Research*, 116, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.016>
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., DeMarini, D.M., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutat. Res. - Rev. Mutat. Res.* 636, 178–242. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001> (8 de maio de 2019)
- Rickert, B.; van den Berg, H.; Bekure, K.; Girma, S.; Husman, A. M. R. (2019). Including aspects of climate change into water safety planning: Literature review of global experience and case studies from Ethiopian urban supplies. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 222, 744-755. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.05.007>
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). *Bioresour. Technol*, 77, 247.
- Rudd, T., & Hopkinson, L. M. (1989). Comparison of Disinfection Techniques for Sewage and Sewage Effluents. *Water and Environment Journal*, 3(6), 612–618. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.1989.tb01443.x>
- Sánchez-Ruiz, C., Martínez-Royano, S., & Tejero-Monzón, I. (1995). An evaluation of the efficiency and impact of raw wastewater disinfection with peracetic acid prior to ocean discharge. *Water Science and Technology*, 32(7), 159–166. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00060-1](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00060-1)
- Santoro, D., Gehr, R., Bartrand, T. A., Liberti, L., Notarnicola, M., Dell'Erba, A., Haas, C. N. (2007). Wastewater Disinfection by Peracetic Acid: Assessment of Models for Tracking Residual Measurements and Inactivation. *Water Environment Research*, 79(7), 775–787. <https://doi.org/10.2175/106143007X156817>

- Saraiva, S. (2015). Avaliação da eficiência da desinfecção de efluentes urbanos com recurso a cloro. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Sarathy, S., Murray, A., Neofostistos, P., Walton, J., Lawryshyn, Y., & Santoro, D. (2016). Disinfection of a municipal wastewater secondary effluent with a combination of ultraviolet irradiation and peracetic acid, (January), 2053–2064. <https://doi.org/10.2175/193864716819707751>
- Sato, M. I. Z.; Hachich, E. M.; Jr. N. M.; Melo, A. M. J.; Coelho, M. C. LS; Bari, M. D.; Ramos, S. R. R. (2008). Relatório Técnico. Monitoramento de *Escherichia coli* e coliforms termotolerantes em pontos de rede de avaliação da qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo. Diretoria de Tecnologia, Qualidade e Avaliação Ambiental. Departamento de análises ambientais. São Paulo, 2008.
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F. (2003). Chemistry for Environmental Engineering and Science. Em *Chemistry for Environmental Engineering Science*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05778>
- Schwab, K. (2015) "The global competitiveness 2015-2016", World Economic Forum.
- Semedo, F. (2018). Remoção de 17 α -Ethinilestradio de uma Água Residua Urbana Tratada através da adição de Ácido Peracético. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Sequeira, M. (2017). Utilização de Ultrafiltração para reutilização de águas residuais – Caso de Estudo ETAR Alfa. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa.
- Serra, A. C. (2019). Assessment of *Daphnia magna* as a toxicity bioindicator for wastewaters. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa.
- Serra, T.; Müller, M.F.; Barcelona, A.; Salvadó, V.; Pous, N.; Colmer, J. (2019). Optimal light conditiond fot *Daphnia* filtration. Obtido 8 de Agosto de 2019, de <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.482>
- Silva, S. (2010). Estudo da Cinética de Decomposição de Soluções de Ácido Peracético Contaminadas com Material Orgânico. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário Instituto Mauá de Tecnologia.
- Simões, C., Rosmaninho, I., & Henriques, A. G. (2008). Guia para a Avaliacao de Impacte Ambiental de Estacoes de Tratamento de Aguas Residuais.

- Sinha, D. A., Zhao, H., Chen, J., & Mugo, S. M. (2019). Determination of Chemical Oxygen Demand: An Analytical Approach. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.14517-2
- SOP. Standard operational procedure. (2019) Crustacean Toxicity Screening Test for Freshwater.
- Sousa, G. (2009) O diagnóstico de uma ETAR como suporte à decisão para a reutilização do efluente tratado - Caso de estudo da ETAR de Coruche. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Agronomia - Universidade Técnica de Lisboa.
- Souza, J.B.; Valdez, F.Q; Jeranoski, R.F.; Vidal, C.M.S; Cavallini, G.S. (2015). Water and Wastewater Disinfection with Peracetic Acid and UV Radiation and Using Advanced Oxidative Process PAA/UV. International Journal of Photoenergy. Volume 2015, Article ID 8608445, 7 pages. doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2015/860845>
- Stampi, S., Luca, G. De, & Zanetti, F. (2001). Evaluation of the efficiency of peracetic acid in the disinfection of sewage effluents, 833–839.
- Talinli, I., & Anderson, G. K. (1992). Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test, 26(1), 107–110.
- Teixeira, M. M. R. (2001). Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- U.S. EPA (1999). Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual. U. S. Environmental Protection Agency, EPA 815-R-99-014, Cincinnati, OH.
- Veschetti, E.; Cutilli, D.; Bonadonna, L.; Briancesco, R.; Martini, C.; Cechini, G., Anastasi, P.; Ottaviani, M. (2003). Pilot-plant comparative study of peracetic acid and sodium hypochlorite wastewater disinfection, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135402002488>
- Villarroel, M. J.; Sancho, E.; Ferrando, M.D.; Andreu, E. (2003). Acute, chronic and sublethal effects of the herbicides propanil on *Daphnia magna*. Chemosphere, v.53, p.857- 864 [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00546-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00546-0)
- Wagner, M., Brumelis, D., & Gehr, R. (2002). Disinfection of wastewater by hydrogen peroxide or peracetic acid: development of procedures for measurement of residual disinfectant and application to a physicochemically treated municipal effluent. *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation*, 74(1), 33–50. <https://doi.org/10.2175/106143002X139730>
- Wang, Y. W., Liao, M. S., & Shu, C. M. (2015). Thermal hazards of a green antimicrobial peracetic acid combining DSC calorimeter with thermal analysis equations. *Journal of Thermal*

Analysis and Calorimetry, 119(3), 2257–2267. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4369-z>

Wessel-Fuss, A. (2018). *PAA for wastewater disinfection: what is required in TN?*

Wong, H., Liao, R., Hsu, P., Tang, C. (2018). Molecular response of *Vibrio parahaemolyticus* of the sanitizer peracetic acid. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2018.08.008>

WHO. (2019). Water safety and quality. Obtido 1 de Abril de 2019, de https://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/en/

Zhang, C.; Brown, P.J.B.; Hu, Z. (2017). Thermodynamic properties of a emerging chemical disinfectant peracetic acid, de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717329066>

Anexos

Anexo I

Ficha resumida dos dados de segurança do ácido peracético utilizado (Peracetic Acid 15% pure da PanReac AppliChem.

Page 1 of 1



Specification

Peracetic Acid 15 % pure

143495

Synonym	Acetyl Hydroperoxide, Ethaneperoxoic Acid, Peroxyacetic Acid
state of matter	Liquid
CAS-No.1	78-21-0
HS-No.1	29169070
EC-No.1	201-186-8
Storage1	2-8°C
LOG1	5.2
Hazard pictogram(s)	
Hazard statement(s)	H242-H314-H335
Precautionary statement(s)	P280-P303+P361+P353-P305+P351+P338-P310-P321-P405-P410-P501
Signal word	Danger
Class / PG1	5.2
UN-No.	UN3109
WGK1	2
Specification	* The specification and shelf life are only valid for the original closed package. Product contains sulfuric acid.
Peracetic acid	approx. 15 %
Heavy metals (as Pb)	max. 0.005 %
Chloride	max. 0.005 %
Sulfate	max. 0.005 %

AppliChem GmbH
 Ottoweg 4 • D-64291 Darmstadt • Phone +49 6151 9357 0 • Fax +49 6151 9357 11 • info.de@itwreagents.com • www.itwreagents.com
 CEO Joan Reget • Commerzbank Darmstadt • Bank 508 800 50 • Account 0186989900
 IBAN DE24 5088 0050 0186 9899 00 • Swiftcode DRESDEFF308 • Finanzamt Darmstadt 07 228 16476 • Register court Darmstadt HRB Nr. 7340

Anexo II

Avaliação da eficiência de desinfecção através do Ct (mg.min.L⁻¹), em que C é a concentração (mg.L⁻¹) e t é o tempo de contacto (min).

Dose de PAA (mg/L)	Tempo de contacto (min.)	Ct (mg.min/L)	Coliformes Totais (NMP/100 mL)	Coliformes Totais [redução log(N/N ₀)]	Coliformes Fecais (NMP/100 mL)	Coliformes Fecais [redução log(N/N ₀)]
2	15	30	2100	-0,72	2000	-0,08
2	15	30	9300	-0,07	120	-1,30
5	15	75	210	-1,72	1	-3,38
5	15	75	410	-1,43	6	-2,60
5	20	100	120	-1,96	1	-3,38
5	20	100	170	-1,81	1	-3,38
10	15	150	43	-2,41	1	-3,38
10	15	150	9	-3,09	1	-3,38
10	20	200	17	-2,81	1	-3,38
10	20	200	6	-3,26	1	-3,38
15	15	225	1	-4,04	1	-3,38
15	15	225	6	-3,26	1	-3,38
15	10	150	14	-2,90	1	-3,38
15	10	150	10	-3,04	1	-3,38
20	10	200	61	-2,26	2	-3,08
20	10	200	1	-4,04	1	-3,38
20	5	100	29	-2,58	1	-3,38
20	5	100	4	-3,44	1	-3,38